CHEMICAL LIBRARY
OCT 19 1929

1929 NEUE FOLGE · BAND 123 · HEFT 6—8

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im September 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle
Werner Gohdes: Über das γ-Phenyl-dihydro-α,α'-picolon . . . 169

Mitteilung aus der technol. Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig
B. Rassow und P. Zickmann: Über das Willstätter-Lignin . . . 189

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey, Leonie Neuhaus und W. Schommer: Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen IX) 235

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig
Hans Stobbe und Klara Bremer: Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht. Mit 2 Figuren 241

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Über das γ-Phenyl-dihydro-α,α′-picolon

Von **Werner Gohdes**

(Eingegangen 16. Juli 1929)

Knoevenagel und Brunswig beschreiben in ihrer Arbeit über eine Erweiterung der Pyridinsynthese[1]) von Hantzsch den Abbau des γ-Phenyl-α-oxydihydro-α′-picolin-β,β′-dicarbonsäureäthylesters (I) zu dem γ-Phenyl-dihydro-α,α′-picolon (III), und finden dessen Schmelzpunkt bei 271—273° unter Zersetzung.

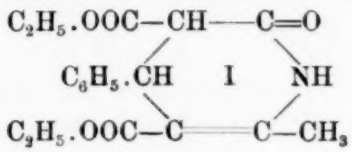
Vorländer und Knoetzsch kommen in ihrer Arbeit über δ-Ketonsäuren[2]) ebenfalls zu einem γ-Phenyldihydro-α,α′-picolon (Xa oder Xb) und geben dessen Schmelzpunkt zu 137° an (nach meinen Versuchen korr. 141°).

III und X müßten identisch sein. Die beiden Substanzen aber, die von Knoevenagel und Brunswig einerseits und Vorländer und Knoetzsch andererseits, sind völlig verschieden.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Vorländer habe ich nun beide Verbindungen von neuem dargestellt und die Gründe für die Verschiedenheiten in den Eigenschaften zu ermitteln versucht.

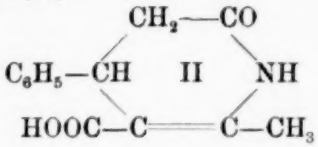
Der von Knoevenagel, Fries[3]) und Brunswig[4]) eingeschlagene Weg zur Darstellung des Körpers III ist kurz folgender:

Durch Kondensation von Benzalmalonester und β-Aminocrotonester entsteht der Dicarbonsäureester.

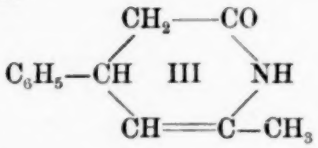


[1]) Ber. **35**, 2177 (1902).
[2]) Ann. Chem. **294**, 322 (1897).
[3]) Ber. **31**, 763 (1898). [4]) A. a. O.

Diese Verbindung verliert bei der Verseifung mit Natronlauge ein Carboxyl unter Bildung von γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon-β-carbonsäure (II)



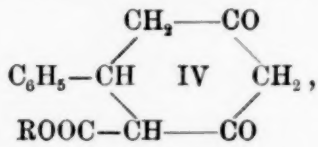
Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure unter Kohlendioxydabspaltung über in das γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon (III); nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol soll es bei 130°, aus Eisessig und Chloroform bei 271—273° unter Zersetzung schmelzen:



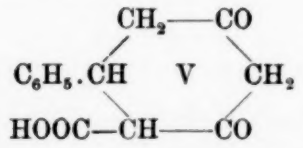
Schwierigkeiten hatten Knoevenagel und Mitarbeiter bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters (I)[1], der leicht verharzte oder zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure aufgespalten wurde.[2]

Vorländer und Knoetzsch[3] dagegen gelangen auf folgendem Wege zum Phenyldihydropicolon (Xa oder Xb):

Durch Kondensation von Malonester mit Benzalaceton entsteht Phenyldihydroresorcylsäureester (IV)



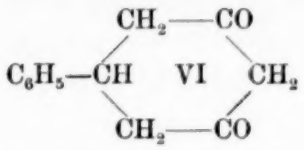
der sich leicht zur Phenyldihydroresorcylsäure (V) verseifen läßt.



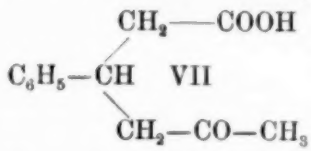
Die Säure verliert beim Kochen mit Wasser ihr Carboxyl und geht über in das Phenyldihydroresorcin (VI). Dieses läßt

[1]) Ber. **31**, 763 (1898).
[2]) Ber. **35**, 2176 (1902).
[3]) A. a. O.

sich durch Kochen mit Alkalien aufspalten zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure (VII), die beim Kochen mit Essigsäureanhy-

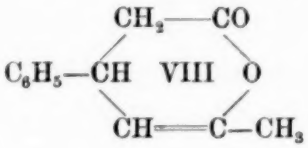


VI

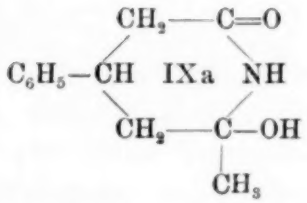


VII

drid in ihr Anhydrid übergeht (VIII). Durch Schütteln des Anhydrids der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure mit konz. Ammoniak bildet sich ihr Amid (IX):

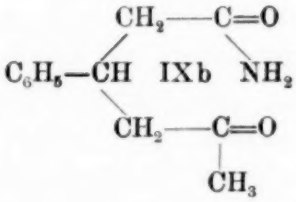


VIII



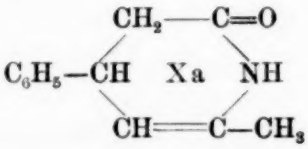
IXa

bzw.

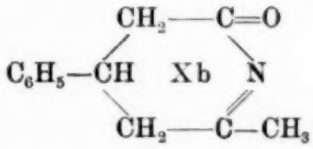


IXb

Durch Erhitzen auf etwa 100° geht dieses Amid unter Abspaltung eines Moles Wasser über in das γ-Phenyl-dihydropicolon (Xa oder Xb), das Vorländer und Knoetzsch als das Amidanhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure bezeichneten. Je nach der Annahme der Abspaltung des Wassers kommt man entweder zu der Formel Xa oder Xb, von denen die



Xa

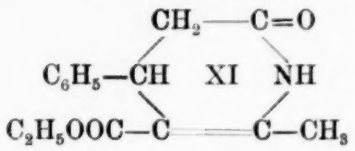


Xb

eine identisch ist mit (III). In der Folge bezeichne ich mit (X) immer das Vorländersche Picolon mit dem niederen Schmelzpunkt 141°.

Im Verlaufe der Wiederholung der Arbeiten von Vorländer und Knoetzsch konnte ich deren Angaben voll und ganz bestätigen, während sich bei der Wiederholung der Arbeiten von Knoevenagel und Brunswig zum Teil sehr große

Schwierigkeiten ergaben. So stellte sich heraus, daß die Verseifung des Dicarbonsäureesters (I) nicht so glatt verläuft wie angegeben. Der Anteil der harzigen Produkte, die sich nicht aufarbeiten ließen, war recht groß, obwohl ich genau nach den Vorschriften arbeitete. Auch trat dabei hauptsächlich ein Körper mit völlig neutralen Eigenschaften auf, den ich als den Äthylester der Monocarbonsäure (II)



anspreche, obwohl eine weitere Verseifung des letzteren nicht gelang. Dies kann man in Zusammenhang bringen mit der Tatsache, daß auch umgekehrt eine Veresterung der Monocarbonsäure (II) nicht möglich sein soll.[1]) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet sich nach meinen Versuchen von dem Dicarbonsäureester (I) ein Carboxyl ab, wobei derselbe Äthylester der Monocarbonsäure (XI) entsteht, wie bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge. Die freie, eigentliche von Knoevenagel beschriebene Monocarbonsäure (II) erhielt ich nur in sehr geringer Menge.

Ganz besondere Schwierigkeiten bereitete mir die Decarboxylierung dieser Monocarbonsäure (II) und die Darstellung des Picolons (III). Ist schon der eigenartige Sprung des Schmelzpunktes von 130° auf 271°, der durch Umkrystallisieren erreicht werden soll, bemerkenswert, so ist es noch vielmehr die Tatsache, daß es mir nur zuweilen gelang, das Picolon (III) unter sehr großem Materialaufwand darzustellen. Dafür aber trat jetzt das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, in Erscheinung. Unterwirft man z. B. die Monocarbonsäure Knoevenagels (II) der trockenen Destillation, so geht fast vollständig das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, über.

Damit ist die Brücke geschlagen von der einen zur anderen Seite der verschiedenen Synthesen, und der Beweis geliefert, daß beide Synthesen zu Substanzen gleichen Stammes führen. Bei der Zinkstaubdestillation geht aus beiden Körpern (III

[1]) A. a. O. 2177.

und X) ein und dasselbe, bereits von Bülow und Issler[1]) beschriebene 2-Methyl-4-phenylpyridin hervor. Zur Identifizierung diente das Pikrat, dessen Schmelzpunkt ich bei 210 bis 213° fand.

Die zum Teil sehr guten Ausbeuten bei der Darstellung des 2-Methyl-4-phenylpyridins aus dem Vorländerschen Picolon (X) weisen einen neuen, recht bequemen Weg zu diesem sonst nur sehr schwer zugänglichen Pyridinabkömmling.

Nun war die Frage zu beantworten, worauf jene ganz verschiedenen Eigenschaften der Körper (III und X) zurückzuführen sein könnten. Eine Isomerie im Sinne der Formeln Xa und Xb ist ausgeschlossen, da in ähnlichen Fällen die Eigenschaften solcher Isomeren nicht so gewaltig verschieden sind wie hier: (III) Schmp. 271—273°; (X) Schmp. 141°. Ich habe daher mit beiden Verbindungen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und konnte nachweisen, daß der unzersetzt destillierbaren Verbindung (X) mit dem niederen Schmp. 141° das einfache Molekulargewicht zukommt, während ich bei dem Picolon (III) (Schmp. 271—273° unter Zersetzung) das doppelte Molekulargewicht fand. Bei der Decarboxylierung von Knoevenagels Monocarbonsäure (II) sind allem Anschein nach zwei Moleküle in irgendeiner Weise zusammengetreten, eine Annahme, die gestützt wird durch die nicht ganz befriedigenden Analysenzahlen. Eine Entscheidung über die Lage der Doppelbindungen im Picolon ließ sich einstweilen nicht herbeiführen.

Experimenteller Teil

A) Knoevenagel und Brunswig

γ-Phenyldihydro-*α*,*α*′-picolon-*β*,*β*′-dicarbonsäureester (I)

Der Ester wurde nach den Angaben von Knoevenagel und Fries aus Benzalmalonester[2]) und *β*-Aminocrotonester[3]) hergestellt.[4])

[1]) Ber. **36**, 2458 (1903).
[2]) Ber. **14**, 348 (1881); Ann. Chem. **218**, 131.
[3]) Ann. Chem. **226**, 301.
[4]) Ber. **31**, 762 (1898).

Zur Kondensation erhitzt man 340 g Benzalmalonester mit 180 g β-Aminocrotonester 9 Stunden bei 17—20 mm Druck auf etwa 150° am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen krystallisiert man den braunen Sirup aus Methanol um. Die harzigen Mutterlaugen arbeitete ich nicht weiter auf. Ausbeute 230 g = 51 % der Theorie.

Die Verseifung des Phenyldihydropicolondicarbonsäureesters (I)

führte ich genau nach den Angaben von Knoevenagel und Brunswig durch. 10 g des Esters trägt man in 120 ccm siedende 8 prozent. Natronlauge ein. Dabei schied sich manchmal ein schwach grünlich gefärbter Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol in weißen, derben Krystallen gewonnen wurde; Schmp. 156°. Der Körper (XI) ist schwer löslich in Alkalien und Säuren und verträgt sogar längeres Erhitzen mit 8 prozent. Natronlauge. Er gibt im Gegensatz zum Dicarbonsäureester (I) keine Eisenchloridreaktion. Er ist schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in heißem Benzol, kaltem Alkohol, Eisessig, Aceton, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisesig. Er läßt sich unzersetzt destillieren.

3,334 mg gaben 8,498 mg CO_2 und 2,066 mg H_2O.
3,274 mg „ 0,153 ccm N bei 15° und 745,9 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	69,5	69,5 %
H	6,6	6,9 „
N	5,4	5,4 „

Die Formel $C_{15}H_{17}O_3N$ spricht für den Monocarbonsäureäthyl-ester (XI), den herzustellen sich Knoevenagel und Mitarbeiter vergebens bemühten.

Das alkalische Filtrat, das zuweilen blaue Fluorescenz zeigte[1]), kühlte ich in Eis–Kochsalzmischung unter Turbinieren ab und versetzte dann tropfenweise mit Salzsäure, bis zur stark sauren Reaktion (ob mit konz. oder verdünnter Säure, blieb sich gleich). Es fielen dann klumpige Krystallkonglomerate aus, die beim Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser zu einer zähen, teigigen

[1]) Ber. 31, 775 (1898).

Masse zusammenbackten. Bei längerem Stehen im Vakuum über $CaCl_2$ und P_2O_5, wurde die Masse blasig, glashart und spröde. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig und kam wieder schmierig heraus. Aus mäßig verdünntem Methanol ließen sich nur einige Krystalle abscheiden, die identisch waren mit dem oben beschriebenen Körper $C_{15}H_{17}O_3N$. Die Gesamtausbeute von diesem Körper beträgt oft bis zu 80%.

Ob man zur Verseifung mehr oder weniger Lauge nimmt, oder ob man die Konzentration variiert, ist unwesentlich.

Daß dieser bei 156° schmelzende Körper der Äthylester der Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II) ist, wird gestützt durch die Tatsache, daß er auch durch Erhitzen des Dicarbonsäureesters (I) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht.

Ich kochte 5 g des Dicarbonsäureesters und 3 g wasserfreies Natriumacetat mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler. Es trat nicht immer völlige Lösung ein. Nach einigen Minuten schied sich ein dicker Krystallbrei ab. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde mit Wasser in der Wärme verseift und nach dem Verdünnen der siedend heißen Lösung mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Nach dem Stehenlassen schieden sich im Laufe der Zeit Krystalle ab, die ich nach dem Abfiltrieren aus Methanol umkrystallisierte. Ausbeute 2,8 g. Aus den Mutterlaugen ließ sich noch 1 g gewinnen, so daß die Ausbeute 97% der Theorie betrug.

3,055 mg gaben 7,751 mg CO_2 und 1,823 mg H_2O.
4,353 mg „ 0,212 ccm N bei 18° und 750,7 mm.
4,392 mg „ 0,207 ccm N „ 16,5° „ 747,4 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3N$:		Gefunden:	
C	69,5	69,2	— %
H	6,9	6,7	— „
N	5,4	5,6	5,5 „

Der Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol, Eisessig, Äthylenbromid, Aceton, löslich in kaltem Methanol, Eisessig, Aceton, sehr schwer löslich in Säuren und Alkalien. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung. Gegen kochende Alkalilauge ist er recht beständig. Schmp. 156°, Mischschmelz-

punkt mit dem zuerst erwähnten Körper Schmp. 156° unverändert.

Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II)

Die eigentliche Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II) konnte ich nur durch Ausäthern der trüben salzsauren Filtrate von der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge gewinnen. Diese sauren Filtrate schüttelte ich 2—3mal gründlich mit Äther aus und ließ den Äther im offenen Erlenmeyerkolben langsam freiwillig verdunsten. Auf diese Weise schied sich die Säure in recht reiner Form in großen wasserklaren Prismen aus, die beim Liegen an der Luft trübe und völlig undurchsichtig wurden. Um eine zu große Verunreinigung mit entstandener β-Phenyl-γ-acetbuttersäure zu vermeiden, dekantierte ich vor dem völligen Eindunsten des Äthers, spülte mit wenig Äther nach und digerierte die Krystalle mit Wasser auf dem Wasserbade. Zur völligen Reinigung krystallisierte ich die Picoloncarbonsäure aus viel siedendem Wasser oder aus wäßrigem Methanol um. Die Ausbeuten betrugen maximal 4 g auf 20 g Ester = 29 % der Theorie.

3,881 mg (lufttrockne Säure) gaben 8,931 mg CO_2 und 2,067 mg H_2O.
4,653 mg „ „ „ 10,667 mg CO_2 „ 2,430 mg H_2O.
4,322 mg „ „ „ 0,211 ccm N bei 18,5° u. 744,5 mm.
3,793 mg „ „ „ 0,181 ccm N bei 19,0° u. 744,0 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N$:		Gefunden:	
C	62,6	62,76	62,5 %
H	6,1	6,0	5,8 „
N	5,6	5,6	5,5 „

0,3370 g Säure, gelöst in 15 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 12,82 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1033).

0,2271 g Säure, gelöst in 10 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 9,02 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1033).

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N$:	Gefunden:	
Äquiv.-Gew. 249,1	247	243.

Die Säure enthält demnach 1 Mol Wasser mehr als der Formel $C_{13}H_{13}O_3N$ entspricht, das als Krystallwasser anzusprechen ist. Nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum über P_2O_5 hat die Säure die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_3N$.

3,461 mg gaben 8,639 mg CO_2 und 1,980 mg H_2O.
3,501 mg „ 8,725 mg CO_2 „ 1,938 mg H_2O.
4,619 mg „ 0,241 ccm N bei 21° und 753 mm.
3,752 mg „ 0,198 ccm N „ 20° „ 753 mm.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_3N$:	C 67,5	H 5,7	N 6,1 %
Gefunden:	C 68,1	H 6,4	N 6,0 „
„ :	C 68,0	H 6,2	N 6,1 „

Sowohl die lufttrockne als auch die im Vakuum getrocknete Säure schmilzt bei 199—202° unter Aufschäumen.

Phenyldihydropicolon (III)

Die Darstellung des Picolons (III) war mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Durch Erhitzen der Phenyldihydromonocarbonsäure (II) im Paraffinbad auf 190° gelang es unter Umständen, einen Körper zu erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130° schmolz, und aus dem sich dann durch weiteres Umkrystallisieren erst aus Chloroform und dann aus verdünntem Eisessig ein Körper abscheiden ließ, der bei 265—270° unter Zersetzung schmolz.

3 g der Monocarbonsäure (II) tauchte ich in einem Reagierrohr in ein auf 190° erhitztes Paraffinbad so lange ein, bis die Gasentwicklung aufhörte. Nach dem Abkühlen krystallisierte ich das Reaktionsprodukt aus Alkohol, dann Chloroform und schließlich aus verdünntem Eisessig um; bei 220° leichte Braunfärbung, 245° starke Braunfärbung, 260—261° trübe Schmelze, 265—270° klare Schmelze, stark gefärbt.

1 g Monocarbonsäure, wie oben erhitzt, bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystalle; bei 130° Sintern, 131 bis 132° trübe Schmelze, 170—180° klare Schmelze. Nach der Extraktion mit warmem Ammoniak und Umkrystallisation aus Chloroform, bei 125—128° Sintern, 130—132° zähe, trübe Schmelze, die sich bei etwa 200° allmählich klärt. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 150—230° allmählich Braunfärbung, 235° starke Braunfärbung, 270° völlige Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Bei einem dieser Versuche, das Picolon aus der Monocarbonsäure darzustellen, erhielt ich einen Körper, der bei 250° unter Zersetzung schmolz und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Solventien nicht gereinigt werden konnte.

Unter großen Materialverlusten gelang es schließlich, etwa 3 g eines Rohproduktes zu isolieren, das schwach gelblich gefärbt war und bei 265° unscharf unter Zersetzung schmolz. Etwa 0,2 g wurden zur Analyse mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

3,745 mg gaben 10,500 mg CO_2 und 2,445 mg H_2O.
3,719 mg „ 10,442 mg CO_2 „ 2,328 mg H_2O.
4,203 mg „ 0,265 ccm N bei 20,0° und 755 mm.
5,249 mg „ 0,333 ccm N „ 20,5° „ 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}ON$:		Gefunden:	
C	77,0	76,5	76,6 %
H	7,0	7,3	7,0 „
N	7,5	7,3	7,3 „

Die Werte decken sich gut mit den von Knoevenagel gefundenen[1])

Gefunden:	C 76,42	H 6,96	N 7,35	7,15 %
„	C 76,63	H 7,20	N 7,45	— „

doch ist die Übereinstimmung mit der Theorie weniger gut.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin und Campher lieferten wenig gut übereinstimmende Werte.

a) In Naphthalin:

12,990 g Naphthalin, 0,0702 g Substanz, $\Delta = 0{,}109°$. Mol.-Gew.: Gef. 342.

b) In Chloroform:

20,0 ccm Chloroform (16°), 0,0971 g Substanz, $\Delta = 0{,}032°$. Mol.-Gew.: Gef. 395.

c) In Campher nach Rast:

15,108 mg Campher, 0,510 mg Substanz, $\Delta = 3{,}9°$. Mol.-Gew.: Gef. 346.

6,428 mg Campher, 0,173 mg Substanz, $\Delta = 3{,}5°$. Mol.-Gew.: Gef. 308.

Das Mittel aus den vier Bestimmungen ergibt das Molekulargewicht 348, ber. für $C_{12}H_{13}ON$: $\frac{1}{2}$ 187.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht trotz der schlechten Übereinstimmung hervor, daß dem Picolon (III) nicht die einfache Zusammensetzung zukommen kann, sondern daß bei der Decarboxylierung ein Zusammentreten zweier Moleküle stattgefunden haben muß, in welcher Form konnte hierbei

[1]) A. a. O.

nicht entschieden werden. Der Vergleich mit dem Molekulargewicht des Phenyldihydropicolins[1]) (X) (Schmp. 141°) macht die Annahme einer solchen Verknüpfung sehr wahrscheinlich.

Zinkstaubdestillation des Picolons (III)

Daß der Grundkörper des hochschmelzenden Phenyldihydropicolons (III) ein Oxyhydroderivat des 2-Methyl-4-phenylpyridins ist, geht aus der Zinkstaubdestillation hervor, soweit man diesen rauhen Eingriff in das Molekül als Konstitutionsbeweis ansehen kann.

2,8 g des Picolons mischte ich auf das innigste mit so viel Zinkstaub, daß das Gemisch in einem Verbrennungsrohr eine Schicht von etwa 10 cm einnahm. Die restliche Füllung bestand aus Tonscherben, auf die in feuchtem Zustand Zinkstaub aufgetragen war, und die dann auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren einen Tag lang getrocknet waren.

Zuerst erhitzt man den vorderen Teil des Rohres unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes auf schwach dunkle Rotglut. Nachdem das ganze Rohr auf dunkle Rotglut gebracht ist, leitet man noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurch. Das dunkelbraune, eigentümlich riechende Destillat fängt man in verdünnter Salzsäure auf und reinigt nach der Destillation das kalte Rohrende mittels eines Wattebausches. Die vereinigten Destillate destilliert man nach Zufügen von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd mit Wasserdampf. Das farblose Öl, das hierbei übergeht, nimmt man mit Äther auf und fällt das Pyridin aus dieser Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung. Dabei fällt das Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins als gelber krystallinischer Brei aus. Nach dem Auswaschen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmilzt das Pikrat bei 210—213°, Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins, gewonnen aus dem Phenyldihydropicolon (X) von Vorländer und Knoetzsch 210—213°.

Bülow und Issler geben als Schmelzpunkt des Pikrats 203° an, doch scheint ihr Präparat nicht ganz rein gewesen

[1]) Vgl. unten S. 184.

zu sein, da sie es als dunkelgelb beschreiben[1]), während mein Präparat hellgelb aussah.

0,1530 g gaben 19,10 ccm N bei 20,0° und 755,9 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:	Gefunden:
N 14,1	14,5 %.

Bildung des Phenyldihydropicolons (X) aus der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure

Im Verlauf der weiteren Untersuchung gelang es mir nun nicht mehr, das Picolon (III) zu fassen, dafür erhielt ich aber das Phenyldihydropicolon (X) (Schmp. 141°). So entsteht dieses letztere Picolon bei der trockenen Destillation der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure.

Eine Probe der Säure erhitzte ich in einem ∼-förmig gebogenen Reagierröhrchen. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer schwach braunen, klaren Schmelze auf und ging schließlich als ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das im Laufe der Zeit zu Krystallrosetten erstarrte. Dabei trat der ganz charakteristische Geruch des heißen Picolons (X) auf. Der Destillationsrückstand war sehr gering und stark braun gefärbt. Das erstarrte Destillat schmolz roh bei 129 bis 135°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser, Schmp. 140—141°. Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X) 140—141°.

Auch schon beim Erhitzen der Säure auf 185° entsteht das Picolon (X).

0,2 g der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure erhitzte ich in einem Reagierröhrchen auf 185°. Nach geraumer Zeit beginnt die Säure zu sintern und allmählich unter Gasentwicklung zu schmelzen. Die Temperatur sank dabei auf 160° im Verlaufe einer halben Stunde herab. Ich erhitzte dann noch kurze Zeit auf 185°, krystallisierte die Schmelze aus verdünntem Methanol um und schüttelte die Krystalle mit warmem, verdünntem Ammoniak aus; bei 135° Sintern, 137° trübe Schmelze, 140° klare Schmelze.

0,2 g der Säure wurden auf 215—220° erhitzt. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer gelblichen klaren Schmelze,

[1]) Ber. 36, 2458 (1903).

und an den kalten Teilen der Wandung kondensierte sich etwas Wasser. Nach dem Abkühlen erstarrte die Schmelze rosettenförmig wie das Picolon (X). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser Schmp. 140°, Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X): 140°.

0,2 g der Säure erhitzte ich bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung auf 275—285°. Die Säure schmolz unter heftigem Aufschäumen. Die Schmelze war dunkelbraun. An den kälteren Teilen des Röhrchens schied sich Wasser ab, in der Mitte des Rohres trat ein dunkelbraunes, und schließlich nahe der Öffnung ein fast farbloses Öl auf, das beim Abkühlen ebenso wie die Schmelze rosettenförmig erstarrte. Aus verdünntem Methanol umkrystallisiert Schmp. 140°. Auch hier war wieder der charakteristische Geruch des Picolons (X) zu bemerken.

0,2 g der Säure wurden im Laufe einer halben Stunde von 150° auf 175° erhitzt. Dabei trat langsames Aufschmelzen unter Gasentwicklung ein. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140°.

Versuche zur Verseifung des Phenyldihydropicolonmonocarbonsäureäthylesters (XI)

Ich versuchte nun den oben beschriebenen Ester der Monocarbonsäure[1]) zu verseifen, was indessen nicht gelang, da entweder der unveränderte Ester wieder herauskam, oder aber völlige Aufspaltung zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure eintrat.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm Salzsäure 1:1 gekocht. Nach einer Stunde war alles in Lösung gegangen. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, verdünnte ich mit Wasser und ätherte die Lösung aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbeute 0,5 g. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete der Körper weiße Nadeln, die bei 85° bis 86° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit β-Phenyl-γ-acetbuttersäure 85—86°. Die ausgeätherte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen

[1]) Vgl. S. 174 u. S. 175.

und erneut ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung betrug 0,15 g. Aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadeln, Schmp. 83°. Gesamtausbeute 0,65 g = 54% der Theorie. Die wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen einen krystallinen gelben Rückstand, der unschmelzbar aber sublimierbar war. Mit Laugen entwickelte er Ammoniak. Der Körper war demnach Ammoniumchlorid. Ausbeute 0,18 g = 87% der Theorie.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm 8prozent. Natronlauge so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen war (etwa 1 Stunde). Das Kondenswasser reagierte alkalisch und roch nach Ammoniak. Nach dem Erkalten säuerte ich mit verdünnter Salzsäure an und ätherte aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende gelbe, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbeute 0,58 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle Schmp. 86°. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Ausäthern erneut 0,12 g rohe Phenylacetbuttersäure. Gesamtausbeute 0,7 g = 88% der Theorie.

1 g des Monocarbonsäureesters ließ ich mit konz. methylalkoholischem Kali stehen und teilte nach einigen Tagen die Lauge, die nach Ammoniak roch, in zwei Hälften:

a) Die eine Hälfte blieb nach dem Abstumpfen mit Salzsäure über Nacht stehen. Der beim Ansäuern und Verdünnen ausgefallene Körper schmolz nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol und Äthylenbromid bei 156° (unveränderter Ester). Die Mutterlauge wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und der sehr geringe Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 86° (Phenylacetbuttersäure).

b) Die andere Hälfte stellte ich ohne weiteres zum Abdunsten des Alkohols hin. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab, das allmählich erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 156°. Ausbeute 0,4 g. Das angesäuerte Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen von β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

Bei all diesen Versuchen gelang es nicht, auch nur geringe Mengen der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure nachzuweisen.

B) Vorländer und Knoetzsch

β-Phenyl-γ-acetbuttersäure[1])

20 g Phenyldihydroresorcin[2]) kocht man mit einer Lösung von 60 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 400 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, läßt über Nacht stehen und filtriert am anderen Tage die ausgeschiedenen Krystalle der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure ab. Die Mutterlauge dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und äthert das ausgeschiedene Bariumchlorid im Soxhlet aus. Die β-Phenyl-γ-acetbuttersäure, die man durch Verdunsten des Äthers erhält, vereinigt man mit der zuerst ausgeschiedenen Fraktion und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Ausbeute 16 g = 73 % der Theorie.

Amid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure[3])

50 g β-Phenyl-γ-acetbuttersäure kocht man mit 750 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und fraktioniert das zurückbleibende Anhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure im Vakuum. Das Anhydrid schüttelt man in einer Stöpselflasche mit überschüssigem konz. wäßrigen Ammoniak, wobei sich die entstehende Emulsion erwärmt und klärt; schließlich fällt das Amid aus. Nach längerem Stehen saugt man die Krystalle ab und wäscht sie mit Wasser. Im Filtrat befinden sich nur geringe Mengen des Ammonsalzes der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

2,1245 g lufttrockenes Amid verloren im Vakuum über P_2O_5 0,2036 g H_2O = 9,58 %, ber. 8,08 % auf $C_{12}H_{15}O_2N.H_2O$.

4,1549 g Amid im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, verloren im Vakuum bei 80° über P_2O_5 0,3033 g H_2O = 7,30 %, ber. 8,78 % ($C_{12}H_{15}O_2N$). Gesamtverlust: 16,88 %; ber. 16,86 %.

Anscheinend tritt bereits beim Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein Teil des Wassers aus unter Bildung des Picolons.[4])

---

[1]) Ann. Chem. **294**, 322 (1897).
[2]) Ber. **27**, 2054 (1893). [3]) A. a. O.
[4]) Vgl. A. Butz, Diss. Frankfurt a. M. 1928.

γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon[1])

Destilliert man das Amid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure (nach eintägigem Stehen im Vakuum über $CaCl_2$), so geht dabei zuerst fast ausschließlich Wasser über. Danach geht bei etwa 380° ein fast farbloses, eigentümlich riechendes, stark lichtbrechendes Öl über, das nach dem Abkühlen namentlich beim Anreiben leicht erstarrt. Diese Verbindung ist das γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon, das Vorländer und Knoetzsch als das Amidanhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure bezeichneten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 141°. Siedepunkt 380—383° (745 mm), bestimmt in der Capillare nach Emich.[2]) Ausbeute 35 g = 77 % der Theorie, ber. auf β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

0,2959 g gaben 19,22 ccm N bei 21° und 753,3 mm.
Berechnet: N 7,49 % Gefunden: N 7,48 %

Molekulargewichtsbestimmung:

a) In Naphtalin:
18,101 g Naphtalin, 0,1654 g Substanz, $\Delta = 0{,}316°$. Mol.-Gew.: 200.

b) In Chloroform:
20 ccm Chloroform (18°), 0,1487 g Substanz, $\Delta = 0{,}104°$. Mol.-Gew.: 186.

c) In Campher nach Rast:
17,420 mg Campher, 0,697 mg Substanz, $\Delta = 8{,}38°$. Mol.-Gew.: 191.

Das Mittel aus den drei Bestimmungen liefert das Molekulargewicht 192, ber. 187 für $C_{12}H_{13}ON$.

Das Phenyldihydropicolon (X), das auf diesem Wege gewonnen wird, ist sehr beständig. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird es nicht verändert.

0,2 g Phenyldihydropicolon wurden im geschlossenen Rohr mit 10 ccm Wasser 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140°. Auch durch 6 stündiges Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler wird es nicht verändert.

2-Methyl-4-phenylpyridin

Durch Destillation mit Zinkstaub wird das γ-Phenyldihydropicolon, wie schon oben erwähnt, reduziert und dehydriert zum 2-Methyl-4-phenylpyridin.

---

[1]) Ann. Chem. **294**, 327 (1897). [2]) Lehrb. d. Mikrochem., 2. Aufl. S. 51.

3 g Phenyldihydropicolon destilliert man, wie auf S. 179 geschildert, mit Zinkstaub. Das Destillat nimmt man mit Äther auf und entzieht ihm das Pyridin durch Ausschütteln mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich bei längerem Stehen dunkelviolett. Die Lösung wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende farblose 2-Methyl-4-phenylpyridin nimmt man mit Äther auf, trocknet mit KOH und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers. Dabei geht die Hauptmenge zwischen 280—290° über. Ausbeute 1,2 g = 44% der Theorie.

Bei späteren Versuchen wurde das Picolon nicht mehr mit Zinkstaub gemischt destilliert, sondern in ein Schiffchen gefüllt, und der Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt. Die Ausbeuten, die ohnehin schon stark schwankten, wurden durch diese Abänderungen nicht erkennbar beeinflußt. Die Destillation im Schiffchen hat den Vorteil, daß man mehrere Destillationen ohne Unterbrechung hintereinander ausführen kann, ohne erst das Rohr völlig auskühlen lassen zu müssen.

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser und Äther eignet sich das Pikrat besonders gut zur Abscheidung und Reinigung des Pyridins. Das über das Pikrat gereinigte 2-Methyl-4-phenylpyridin enthält nur noch sehr wenig ungesättigte Bestandteile, die sich in schwefelsaurer Lösung bei 0° mit Kaliumpermanganat zerstören lassen. Das Pikrat zersetzt man mit Alkali und treibt das Pyridin mit Wasserdampf über.

Das 2-Methyl-4-phenylpyridin ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft allmählich bräunt. Es hat einen sehr charakteristischen Geruch, schmeckt brennend scharf und reizt empfindliche Stellen der Haut.

Die Flüchtigkeit mit Äther, die Bülow und Issler[1]) beobachteten, habe auch ich beobachten können, doch eigentümlicherweise nicht in allen Fällen. Worauf diese Unstimmigkeit beruht, ließ sich nicht feststellen.

---

[1]) A. a. O.

Verbindungen des 2-Methyl-4-phenylpyridins mit Säuren

a) Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man eine ätherische oder mineralsaure Lösung des Pyridins mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat des 2 Methyl-4-phenylpyridins ist sehr schwer löslich in Äther, kaltem Wasser, Benzol, kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, kaltem Eisessig, leicht löslich in heißem Eisessig. Schmp. 210—213° unter Dunkelfärbung und geringer Zersetzung.

3,806 mg gaben 7,632 mg CO_2 und 1,250 mg H_2O.
5,517 mg „ 0,647 ccm N bei 14,0° und 749,2 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:	C 54,3	H 3,5	N 14,1 %
Gefunden:	C 54,7	H 3,7	N 13,6 „

b) Das Perchlorat fällt sofort in feinen langen Nadeln aus, wenn man einen Tropfen des 2-Methyl-4-phenylpyridins in 20 prozent. Überchlorsäure einträgt. Es schmilzt unter heißem Wasser, in dem es sich reichlich löst, und scheidet sich beim Erkalten zuerst als ölige Emulsion ab, die dann krystallisiert. Es sintert bei 137° und schmilzt bei 142—143°. Es verpufft auf einem Nickelspatel über seinen Schmelzpunkt erhitzt und macht daher bei der Analyse Schwierigkeiten.

4,190 mg gaben 8,315 mg CO_2 und 1,711 mg H_2O.
4,433 mg „ 0,191 ccm N bei 16,5° und 747,4 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HClO_4$:	C 53,4	H 4,5	N 5,2 %
Gefunden:	C 54,1	H 4,6	N 5,0 „

c) Das Platindoppelsalz des 2-Methyl-4-phenylpyridins stellt man durch Zusammengeben der siedenden Lösungen des salzsauren Pyridins und der Platinchloridchlorwasserstoffsäure dar. Das Salz scheidet sich dann beim Abkühlen in langen, orangegelben Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren aus ziemlich stark salzsaurem Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 211—213° unter Aufschäumen.

Beim Veraschen des Salzes wird immer ein Teil des Platins flüchtig. Das scharf getrocknete Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

7,763 mg gaben 11,024 mg CO_2 und 2,606 mg H_2O.
6,180 mg „ 8,479 mg CO_2, 2,148 mg H_2O und 1,510 mg Pt.
4,967 mg „ 6,878 mg CO_2, 1,886 mg H_2O „ 1,235 mg Pt.
7,281 mg „ 0,228 ccm N bei 22,0° und 750,6 mm.
6,033 mg „ 0,192 ccm N bei 14,5° „ 750,0 mm.

Ber. für $(C_{12}H_{11}N)_2.H_2PtCl_6$: C 38,5 H 3,2 Pt 26,1 N 3,7 %
Gefunden: C 38,7 H 3,8 %
„ C 37,4 H 3,9 Pt 24,4 N 3,6 „
„ C 37,8 H 4,3 Pt 24,9 N 3,7 „

11,653 mg gaben nach dem Abrauchen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 2,854 mg Platin = 24,5 % Pt.

Da das einfache Veraschen sowie auch das Abrauchen mit konz. Schwefelsäure stets zu niedrige Platinwerte lieferte, wog ich das Doppelsalz nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 rasch ab und durchfeuchtete es dann mit einigen Tropfen Schwefelammonium. Nach dem Abrauchen des überschüssigen Ammoniumsulfids auf dem Wasserbade verjagte ich auf einem Mikroluftbad vorsichtig das Pyridin und Ammonchlorid und glühte schließlich den Rückstand über freier Flamme. Nach der ersten Wägung glühte ich den Mikrotiegel in einem Rosetiegel als Schutz im Wasserstoffstrom, um etwa noch vorhandenes Sulfid zu reduzieren. Diese Vorsicht erwies sich indessen als überflüssig, da keine Gewichtsverminderung eintrat. Die auf diese Weise erhaltenen Platinwerte stimmen fast theoretisch.

25,444 mg gaben 6,621 mg Pt.
40,638 mg „ 10,558 mg Pt.

Berechnet: Pt 26,1 %
Gefunden: Pt 26,0; 26,0 %.

d) Das Golddoppelsalz, $C_{12}H_{11}N(HAuCl_4)$, bildet sich, wenn man eine siedende Lösung des salzsauren Phenylpicolins versetzt mit einer heißen Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Es bildet goldgelbe Nadeln, löst sich in viel heißem, stark salzsaurem Wasser und kommt beim Abkühlen erst als Emulsion, dann aber krystallin heraus. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und kaltem Aceton; bei 156° Sintern, 161 bis 163° klare Schmelze.

Das Gold ließ sich nicht durch einfaches Veraschen des Salzes bestimmen.

Um Gold und Chlor in einer Probe bestimmen zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen. Man löst das Salz in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und versetzt mit heißem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, und bringt diese wieder in Lösung. Dann versetzt man mit einer Lösung von 3 g Mohrschem Salz (chlorfrei) in 10 ccm 2/n-Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Das Gold scheidet sich dann als lehmbrauner Niederschlag ab, der sich allmählich zusammenballt. Man erhitzt dann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, läßt über Nacht stehen und filtriert das Gold ab, das nach dem Auswaschen mit heißem Wasser geglüht und gewogen wird.

Zur Chlorbestimmung erhitzt man das Filtrat auf dem Wasserbade, nachdem man mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt hat, und fällt das Chlor mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat aus. Man läßt den Niederschlag einige Zeit absitzen, filtriert, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser und schließlich mit Methanol–Äther und trocknet bei 110°.

0,2096 g gaben 0,0812 g Au und 0,2351 g AgCl.
0,2135 g „ 0,0829 g Au „ 0,2400 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HAuCl_4$: Au 38,7 Cl 27,9 %
Gefunden: Au 38,7 Cl 27,8; Au 38,8 Cl 27,8 %

Mitteilung aus der technol. Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig

Über das Willstätter-Lignin

Von **B. Rassow** und **P. Zickmann**[1])

(Eingegangen am 1. Juni 1929)

Die Untersuchungen über das Lignin, die sich über nunmehr schon 7 Jahrzehnte erstrecken, sind trotz sehr zahlreicher Einzelbeobachtungen in bezug auf die fundamentalen Fragen, wie Einheitlichkeit und Klassenzugehörigkeit, durchaus widerspruchsvoll. Es schien uns daher erwünscht, neue Versuche zur Klärung dieser beiden wichtigen Grundlagen der Ligninforschung zu unternehmen. Da der Begriff Lignin ein ziemlich schwankender ist, müssen wir zuerst festlegen, was im folgenden darunter verstanden werden soll. Die zweifellos beste Definition, die in neuester Zeit immer mehr und mehr an Boden gewinnt, geht zurück auf die Hydrolyse des Holzes mittels höchst konzentrierter Salzsäure durch Willstätter[2]), und wäre etwa folgendermaßen zu formulieren: „Lignin ist der in allen Lösungsmitteln unlösliche, nicht hydrolysierbare Bestandteil verholzter pflanzlicher Gewebe". Hierbei ist zunächst offen gelassen, ob es sich um ein chemisches Individuum oder um einen Sammelbegriff handelt, sowie jede Festlegung auf eine bestimmte Konstitution vermieden, was bei einem so viel umstrittenen, noch ungenügend erforschten Naturprodukt notwendig erscheint. Es dient nur zur Verwirrung, wenn in neueren Arbeiten von „hydrolysierbarem" Lignin gesprochen wird; in solchem Falle handelt es sich eben um einen anderen Stoff. In der ganzen älteren Literatur bis 1913 kann man überhaupt von

[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. von Paul Zickmann. Leipzig 1922. Aus patentrechtlichen Gründen erfolgt die ausführliche Veröffentlichung der Arbeit erst jetzt.

[2]) Willstätter u. Zechmeister, Ber. 46, 2401 (1913).

einem einheitlichen Begriff nicht sprechen; gereinigtes Holz, Ligninderivate oder Abbauprodukte, alles wird darunter verstanden. Aber auch andere vage Bezeichnungen wie „inkrustierende Materie“ u. a. finden sich nicht selten. Daß unter solchen Umständen die verschiedenen Forscher, die obendrein meist von technischen, agrikulturchemischen, botanischen und anderen Interessen geleitet waren, zu widersprechenden Resultaten gelangen mußten, ist selbstverständlich.

Überraschend dagegen ist es und nicht allein aus der Schwierigkeit der Materie zu erklären, wenn in neuerer Zeit mit Lignin, das in scheinbar der gleichen Weise gewonnen war, oft widersprechende Ergebnisse erzielt wurden. Die Erklärung für diese Tatsache, die auch in der Cellulosechemie eine große Rolle spielt, liegt darin, daß geringe, und daher nicht recht beachtete Abweichungen in der Vorbehandlung und Arbeitsweise Unterschiede verursachen, obwohl das bei so großen und komplizierten Molekülen nicht wundernimmt. Aus diesem Grunde wird es jetzt für notwendig erachtet, nicht nur eine möglichst genaue Beschreibung der Arbeitsweise, nach der das Lignin aus dem Holz isoliert wurde, zu geben, sondern auch das Holz selbst zu analysieren, zumal es noch nicht genau bekannt ist, wieweit Lignine verschiedener Herkunft untereinander übereinstimmen. Dabei wird zweckmäßig das von Schwalbe[1]) vorgeschlagene Analysenschema benutzt, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

Anfangs diente meist unverändertes Holz als Ausgangsmaterial, später in der Hauptsache die sogenannte Ligninsulfosäure, die aus der Sulfitlauge, dem lästigen Nebenprodukt der Zellstoffgewinnung isoliert wurde. Die neuesten Untersuchungen gehen häufig von dem nach Willstätter isolierten Lignin aus. Schon früh hatte man erkannt, daß das Lignin ein von den Kohlehydraten des Holzes gänzlich verschiedenes Produkt darstellt, das den Charakter des Holzes ausmacht; man war aber allen Anstrengungen zum Trotz nicht zu gut charakterisierten Derivaten gelangt. Man erhielt entweder amorphe hochmolekulare Produkte, die ähnlich wie die Ligninsulfosäure kaum zu exakten Reaktionen zu verwenden waren, oder aber

[1]) Schwalbe, Z. f. angew. Chem. 32, 125 (1919).

die Produkte gänzlichen Abbaues, wie Oxalsäure und Kohlensäure. Besonders bemerkenswert war die häufige Feststellung sehr geringer Mengen aromatischer Körper, wie Vanillin, Protocatechusäure, Brenzkatechin u. a. Neuerdings gelang es sogar Klason[1]), sowie Hönig und Fuchs[2]) 10 bzw. 15% Protocatechusäure durch Kalischmelze aus Ligninsulfosäuren herzustellen. Ähnliche Resultate zeitigte die Untersuchung der Ligninsäure, welche als nächstes Abbauprodukt des Lignins durch Einwirkung von schmelzenden Alkalien oder von wässerigem Alkali unter Druck auf Holz entsteht, und die wie Lignin ein typisches Kolloid darstellt.

Die Versuche mit dem unveränderten Lignin im Holze selbst führten einerseits zur Auffindung abspaltbarer Methoxyl- und Acetylgruppen, andererseits zu zahlreichen Farbreaktionen mit Aminen und Phenolen, auf Grund deren man auf die aromatische, besonders phenolische Natur des Lignins nach Analogie schließen zu können glaubte, ein Verfahren, das natürlich als recht zweifelhaft betrachtet werden muß. Weit weniger untersucht sind die charakteristischen Einwirkungsprodukte von Chlor und Brom auf Lignin, über die nur Cross und Bevan[3]) einige beachtenswerte Feststellungen gemacht haben; allerdings haben sie zu ihren Experimenten die Jute als ligninhaltiges Ausgangsmaterial benutzt, während dies in fast allen anderen Fällen Holz war. Sie fanden in den gelben Chlorprodukten Chlorchinon und berichten, daß im übrigen eine Verbindung unbekannter Art mit Mairogallol oder Leukogallol[4]) vorläge. Leider sind diese wichtigen Angaben ohne experimentelle Daten mitgeteilt.

Auf Grund dieser Ergebnisse verschiedener Forscher und einiger anderer Beobachtungen war man dazu gekommen, das Lignin als ein in der Hauptsache aromatisches Produkt zu betrachten. Zur Feststellung der Einheitlichkeit des Lignins waren kaum Untersuchungen gemacht worden; man nahm im allgemeinen an, daß es nicht einheitlich sei, da unter den

---

[1]) P. Klason, Arkiv for Kemi, Min. och Goal. 1919, 6, 15.
[2]) Hönig u. Fuchs, Wien. Monatsh. **40**, 341 (1919).
[3]) Cross u. Bevan, On Cellulosis. S. 96, 135—137 (1903).
[4]) Cross u. Bevan, Beadle, Ber. **26**, 2520 (1893).

hochmolekularen Abbauprodukten öfter deutliche Verschiedenheiten wahrgenommen werden konnten.

In neuerer Zeit wurden nun mehrfach Feststellungen gemacht, welche mit jenen Schlußfolgerungen in offenbarem Widerspruch standen, und zwar auf Grund von Untersuchungen mit dem Lignin, das nach Willstätter durch Digerieren von Holzmehl mit kalter, hochkonzentrierter Salzsäure gewonnen worden war. Das hierzu verwendete Holz war vorher durch sorgfältiges Extrahieren mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol von Harzen befreit worden. Es wurde nun, namentlich von Jonas[1]) hervorgehoben, daß sich aus diesem Lignin keinerlei aromatische Körper, auch nach den verschiedensten Abbaumethoden, gewinnen ließen, und er betont deshalb mit Recht, daß die bisher festgestellten, meist geringen Mengen aromatischer Produkte auf Verunreinigungen, besonders durch Harze, zurückzuführen wären, ein Schluß, der in Anbetracht der bisher verwendeten technischen Ausgangsmaterialien durchaus nahe lag. Die von ihm festgestellten geringen Spuren von Pikrinsäure, die bei der Behandlung von Lignin mit konzentrierter Salpetersäure entstanden, führte er auf nicht entfernbare minimale Fremdbestandteile zurück. Ein weiteres wichtiges Argument gegen die vorherrschende Annahme, daß das Lignin zu den aromatischen Körpern gehöre, bildeten die Feststellungen von Sieber und Heuser[2]), die nach den von Cross und Bevan angegebenen Chlorchinonen suchten, diese aber nicht auffinden konnten; dabei muß allerdings hervorgehoben werden, daß sie Nadelholzlignin verwendeten, während Cross und Bevan von Jute ausgingen. Auch die Frage der Einheitlichkeit des Lignins wird von Jonas wieder in Fluß gebracht dadurch, daß er ein einheitliches Chlorlignin feststellen konnte, allerdings ohne analytische Daten zu geben, im Gegensatz zu den Angaben Hägglunds[3]), welcher weder mittels Chlor noch Brom zu einheitlichen Produkten gelangte. Schließlich haben Willstätter und Kalb[4]) aus Lignin durch Ein-

[1]) Jonas u. Kindermann, Z. f. angew. Chem. **34**, 273 u. 289 (1921).

[2]) Heuser u. Sieber, Z. f. angew. Chem. **26**, 801 (1913).

[3]) Hägglund, Arkiv for Kemi. Min och Goal **7**, 1—12 (1918).

[4]) Ber. **55**, 2637 (1922).

wirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Druck bei höherer Temperatur Gemische von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich hydroaromatischer Natur, gewonnen. Da sie aus Cellulose ganz ähnliche Substanzen gewinnen konnten, schließen sie auf eine analoge Natur der Ausgangsmaterialien.

Die großen Widersprüche auf diesem Gebiet sind einmal verursacht durch das Fehlen der wichtigsten Kriterien für die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanzen, da es sich um amorphe, nur kolloidal lösliche Körper handelt, dann aber auch durch das ganz merkwürdige Verhalten des Lignins und seiner Derivate bei den üblichen Reaktionen zur Ermittlung der Stammsubstanz; denn es erfolgt dabei entweder überhaupt keine Reaktion, oder nach Verschärfung der Bedingungen sehr leicht völlige Zerstörung und Verharzung.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war, neues Material für die Erkenntnis der Konstitution des Lignins zu bringen. Zu dem Zweck bemühten wir uns zunächst, das Lignin möglichst unverändert, am besten rein physikalisch aus dem Holz heraus zu lösen, sodann stellten wir Untersuchungen über die Einheitlichkeit des Lignins an und schließlich versuchten wir erneut Derivate und Abbauprodukte zu gewinnen, aus denen man Schlüsse auf die Konstitution ziehen könnte. Das als Rohmaterial dienende Fichtenholzmehl wurde nach dem von Schwalbe vorgeschlagenen Analysenschema untersucht. Dann wurden Versuche zur Ermittlung der besten Methode der Isolierung des Lignins angestellt. Dazu wurde natürlich nur sorgfältig durch Extraktion mit Benzol–Alkoholgemisch von Harzen und anderem gereinigtes Holz verwendet. Es galt nun die Methode zur Gewinnung des Lignins herauszusuchen, welche einerseits quantitativ alles Lignin erfaßt, damit die Gewähr gegeben war, daß es sich um den ganzen Ligninkomplex, nicht etwa um einen eventuell leichter abspaltbaren Teil davon handelte, andererseits sollte auch möglichst nur die reine Ligninsubstanz gewonnen werden, frei von den anderen Holzbestandteilen und vor allem frei von Fremdstoffen, die aus dem Reaktionsgemisch in chemische Bindung mit dem Lignin getreten sein könnten. Die Sichtung der umfangreichen Literatur über Lignin von diesem Gesichtspunkt aus ließ zwei

scharf getrennte Gruppen der Methoden zur Isolierung des Lignins erkennen. Die — auch historisch — erste und technisch wichtigste Gruppe beruht auf der Überführung des Lignins in lösliche Derivate, während die übrigen Teile des Zellgewebes ungelöst zurückbleiben. Sämtliche hierher gehörige Arten der Lignindarstellung wurden einer kritischen Prüfung unterzogen; in Betracht kamen die Behandlung des Holzes mit folgenden Reagentien:

1. Chlorgas feucht,
2. Bromwasser,
3. Chlordioxyd,
4. Natriumhypochlorit,
5. Kaliumchlorat-Salpetersäuregemisch,
6. Salpetersäure verschiedener Konzentration,
7. nitrose Gase,
8. ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd,
9. Kaliumpermanganat, bes. in saurer Lösung,
10. Phenol, Phenoläther, Phenolnatrium,
11. Anilin,
12. Calciumbisulfit- und Schwefligesäurelösung unter Druck,
13. Natronlauge unter Druck und schmelzende Alkalien,
14. Acetylchlorid.

Von allen diesen Methoden entsprach jedoch keine den oben aufgestellten Anforderungen, wie sich z. T. schon aus der Literatur, z. T. aus eigenen Versuchen ergab, denn es trat entweder weitgehender Abbau, ja gänzliche Zerstörung ein, oder es entstanden Verbindungen mit dem Lösungsmittel, aus denen das Lignin nicht unverändert zu regenerieren war.

Die zweite Gruppe der Verfahren zur Isolierung des Lignins beruht auf seiner großen Beständigkeit gegen Hydrolyse, während die übrigen Holzbestandteile, die Kohlenhydrate, dadurch leicht zu wasserlöslichen Zuckerarten abgebaut werden. Hier kommen im wesentlichen drei Methoden in Frage, und zwar Behandlung des Holzes mit:

1. 72prozent. Schwefelsäure,
2. 1prozent. Salzsäure unter Druck,
3. 43prozent. Salzsäure oder mit Chlorwasserstoffgas.

Mit 72prozent. Schwefelsäure läßt sich zwar recht bequem arbeiten, aber die Methode ist nicht geeignet zur Gewinnung eines präparativ brauchbaren Lignins, da dieses hierbei als

schwarzbraunes Pulver erhalten wird, das fast 3% festgebundenen Schwefel enthält, also fast die Hälfte des in der Ligninsulfosäure enthaltenen Schwefels, d. i. der Ligninverbindung mit dem höchsten Schwefelgehalt. Außerdem stellte sich beim Arbeiten mit größeren Mengen der Übelstand heraus, daß kleine Klümpchen unangegriffener Holzsubstanz auch noch nach eintägiger Dauer der Hydrolyse zu finden waren.

Das nach König mittels 1prozent. Salzsäure durch 7stündiges Erhitzen im Autoklaven bei 6 Atmosphären Druck isolierte Lignin war von schwarzbrauner Farbe und als weitgehend verändertes Produkt ebenfalls nicht als Ausgangsmaterial geeignet.

Als bestes Verfahren erwies sich schließlich die Behandlung des Holzes mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte nach Willstätter; so wurde denn auch alles für die folgenden Untersuchungen benutzte Lignin hergestellt. Das Verfahren ist zweifellos nicht nur das für quantitative Bestimmungen geeignetste, sondern liefert auch in präparativer Hinsicht ein Produkt, das den oben gestellten Anforderungen am nächsten kommt. Vollkommen unverändert ist freilich auch dieses Produkt nicht, denn es hat die Acetylgruppen und ein Teil der Methoxylgruppen verloren; aber die milden Reaktionsbedingungen lassen es im übrigen unverändert, wenn man von dem durch Auswaschen nicht entfernbaren Chlorgehalt von 1,9% absieht. Vor allem ist es völlig frei von anderen Holzbestandteilen und das reinste nach bekannten Methoden herstellbare Lignin.

Wegen der fundamentalen Bedeutung, die das Ausgangsmaterial gerade für diese Untersuchungen hatte, wurden, obwohl von vornherein wenig Erfolg versprechend, einige Versuche unternommen, das Lignin durch neutrale organische Lösungsmittel völlig unverändert aus dem Holz zu lösen. Hierzu wurden Benzol, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin und Cyclohexanol verwendet. Weder durch tagelanges Erhitzen am Rückflußkühler, noch durch Druckerhitzung im Bombenrohr konnte das Lignin in Lösung gebracht werden. Nur mittels Tetrahydronaphthalin gelang es, geringe Mengen zu lösen; sie konnten aber wegen der wenig erquicklichen Eigenschaften des schwarzbraunen Produktes sowie wegen der präparativen Schwierigkeiten nicht als Aus-

gangsmaterial verwendet werden. Durch diese Versuche werden weitere Belege erbracht für die Anschauung, daß das Lignin unter gewöhnlichen Bindungen als physikalisch unlöslich zu bezeichnen ist, und weiterhin, daß eine chemische Bindung zwischen Lignin und Cellulose nicht vorliegt; denn sonst dürfte auch nach tagelangem Erhitzen mit neutralen Lösungsmitteln keine Spur Lignin in Lösung gehen.

Die Isolierung des Lignins mittels hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter wurde ursprünglich so ausgeführt, daß das Holz einen Tag lang mit der Salzsäure in Berührung gelassen wurde, da es auf völlige Verzuckerung der Cellulose abgesehen war und diese erst nach einem Tage vollendet ist. Neuerdings ist nun von Hägglund[1]) vorgeschlagen worden, die Verzuckerung zum Zwecke der Lignindarstellung auf 15 Minuten abzukürzen. Als Begründung wurde angegeben, daß bei längerem Stehen des Lignins mit der konzentrierten Salzsäure Verharzung eintrete, was aus ihrer Schwärzung geschlossen wurde. Da wir eine Verharzung unter solchen Bedingungen für wenig wahrscheinlich hielten und weiterhin kaum die Gewähr vorhanden war, daß durch so kurze Einwirkung der Salzsäure die Kohlenhydrate genügend wasserlöslich würden, stellten wir vergleichende Versuche hierüber an. Diese ergaben, daß die Produkte, die durch eintägige Hydrolyse gewonnen waren und ursprünglich schwarz aussahen, nach Auswaschen mit kaltem und heißem Wasser ganz das Aussehen der hellbraunen, durch viertelstündige Hydrolyse gewonnenen Produkte zeigten; auch im chemischen Verhalten der beiden Produkte war kein Unterschied festzustellen. Da jedoch das durch kürzere Hydrolyse gewonnene Lignin bei der Destillation mit 12prozent. Salzsäure Furfurol lieferte, also pentosanhaltig war, während das durch längere Hydrolyse gewonnene sich als pentosanfrei erwies, wurde für die Darstellung des Lignins die letztere Methode gewählt. Nachdem nun bewiesen war, daß die bei diesem Verfahren der Ligninisolierung auftretende Schwarzfärbung nicht durch Verharzung des Lignins hervorgerufen wird, wie bisher allgemein angenommen wurde, mußte nach einer anderen Erklärung hierfür gesucht werden.

[1]) Hägglund, a. a. O.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Ligninproben mehrmals nacheinander in konzentrierter Salzsäure suspendiert und jedesmal mit kaltem und heißem Wasser ausgewaschen. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Schwarzfärbung durch die konzentrierte Salzsäure hervorgerufen wurde, während nach dem Auswaschen die hellbraune Farbe wieder auftrat, ohne daß irgendeine Veränderung mit dem Lignin vorging. Ganz offenbar handelt es sich in diesem Falle um eine Oxoniumsalzbildung, da das Material frei von Stickstoff ist, abgesehen von 0,1%, die aus den nicht entfernbaren Proteinsubstanzen stammen. Das Oxoniumsalz wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes momentan zerlegt. Zwar ließe sich, streng genommen, aus dieser Tatsache nur folgern, daß das Lignin sauerstoffhaltig ist, da wir seit den Untersuchungen von Baeyer und Villiger wissen, daß Sauerstoff in jeder Bindungsform basische Eigenschaften zeigen kann. In Anbetracht der außerordentlich großen Verbreitung der Pyronkörper in der Pflanzenwelt und der großen Leichtigkeit, mit der sich die Reaktion vollzieht, liegt aber der Schluß nahe, daß auch in diesem Fall ein Pyronring vorliegt; dafür spricht auch noch die Ähnlichkeit mit den Gerbstoffen der Katechinreihe, auf die später noch zurückzukommen ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure ist eine analoge, wenn auch durch Nebenreaktionen etwas verdeckte Reaktion zu beobachten. Damit wäre die Erklärung für die altbekannte Ligninreaktion, Schwärzung mit konzentrierter Schwefelsäure, gefunden.

Die Untersuchung des mittels konzentrierter Salzsäure gewonnenen Lignins unter dem Mikroskop zeigte, daß das hellbraune Pulver noch die Struktur des unveränderten Holzes hat; nur die Markstrahlen treten etwas stärker hervor. Durch Behandlung mit Natriumhydrosulfitlösung in der Wärme konnte die gelblichweiße Farbe des Holzes regeneriert werden, ohne daß eine Veränderung der Zusammensetzung des Lignins nachweisbar war. Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab außer 0,6% Asche und 0,1% Stickstoff, auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen, 5,40% H und 64,20% C. Bei der Einwirkung der zum Lösen des Lignins aus dem Holz verwendeten Reagenzien auf das isolierte Lignin, zeigten sich im allgemeinen die gleichen Verhältnisse, nur die Reaktionsfähig-

keit war etwas geringer, denn es trat entweder langsamere oder unvollständige Reaktion ein.

Die zahlreichen Farbreaktionen auf Holz und Lignin wurden vergleichsweise untersucht, da sie — bisweilen sehr gewagt — zu Schlüssen auf die Konstitution des Lignins benutzt worden sind. Ein Teil der in Vorschlag gebrachten Stoffe reagierte mit den zufälligen Holzbestandteilen und überhaupt nicht mit Lignin, wie sich bei Verwendung von extrahiertem Holz zeigte, während ein anderer Teil wahrscheinlich mit leicht der Veränderung unterliegenden Gruppen des Lignins reagiert, da mit dem isolierten Lignin keine oder nur spurenweise Färbung festzustellen war. Das unveränderte Holzmehl ergab mit den organischen Reagenzien — Aminen und Phenolen — in stark saurer Lösung die folgenden bekannten Färbungen:

Phenol	grüne Farbtöne	Hydrochinon	rote Farbtöne
Brenzcatechin		Resorcin	
Guajacol		Phloroglucin	
Pyrogallol		Orcin	
Kresol			
Thymol			
Naphthol			
Anisol			
Anethol			
Pyrrol	rote Farbtöne	Anilin	gelbe Farbtöne
Carbazol		Sulfanilsäure	
Indol		Metaphenylendiamin	
Methylindol		Tetramethyl-p-phenylendiamin	
Lepidin		Hydrazin	
Paranitroanilin		Phenylhydrazin	
Dimethyl-p-phenylendiamin		Piperidin	
		Thiophen	grün
		Coniin	blau

Das isolierte Lignin dagegen reagierte mit den meisten dieser Substanzen nicht, und wenn überhaupt, dann doch nur sehr schwach. Als spezifische Ligninreagenzien sind sie also keinesfalls zu bezeichnen, wenngleich das von einzelnen Forschern noch behauptet wird. Ganz allgemein wohnt derartigen Farbreaktionen nur ein bedingter Wert inne. Charakteristisch

sind dagegen die Reaktionen des Lignins mit einigen anorganischen Substanzen, wie deren Auftreten sowohl mit Holz als auch mit isoliertem Lignin zeigte. Sie wurden nach ihrer Wirkung in drei Gruppen geteilt:

1. Schwarzfärbung mit konzentrierten Mineralsäuren, wozu auch die altbekannte Klasonsche Reaktion zählt; sie beruht auf Salzbildung, wie oben ausgeführt wurde. Mit Holz treten zuerst grüne, unbeständige Zwischenfarben auf.

2. Gelbfärbung mit Chlor; auf der Bildung von Chlorlignin beruhend, das mit rotbrauner Farbe in Alkalien, Ammoniak, Natriumsulfit und Alkohol löslich ist. Hierzu gehören die bekannten Reaktionen von Cross und Bevan, sowie von Mäule.

3. Blaufärbung mit Ferriferricyanid, durch die leichte Oxydierbarkeit des Lignins erklärlich.

Die mit verschiedenen Agenzien ausgeführten Versuche, das Lignin zu reduzieren, hatten keinen Erfolg; die erhaltenen Produkte zeigten dieselbe Elementarzusammensetzung und dasselbe Verhalten wie das Ausgangsmaterial. Bestätigt wurden diese Feststellungen durch entsprechende Versuche Königs[1]), der nach achttägiger katalytischer Hydrierung nur eine ganz geringe Wasserstoffaufnahme feststellen konnte. Daraus geht hervor, daß es sich um einen im wesentlichen gesättigten Körper handelt, nicht, wie u. a. auch Schwalbe[2]) wegen der großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Chlor annimmt, um einen ungesättigten.

Die unter verschiedenen Bedingungen, besonders mit Kaliumpermanganat, durchgeführten Oxydationsversuche führten meist zu völliger Verbrennung oder zur Bildung von Oxalsäure. Zwischenprodukte zu isolieren, gelang auf keine Weise; nur in einem Falle konnte ein farbloser, flockiger Körper in Spuren festgestellt werden, der wegen seiner zu geringen Menge nicht untersucht wurde. Die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führte zur Bildung von etwa 1% Pikrinsäure, wie auch schon Jonas feststellte. Größere Ausbeuten zu erzielen, gelang trotz vieler Versuche nicht; bestenfalls konnten etwa 80% Oxalsäure

---

[1]) König, Cellulosechemie 1921, Nr. 8, 9.
[2]) Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1910, S. 447.

gewonnen werden. Auch hier zeigte sich das eigenartige Verhalten des Lignins, entweder nicht oder unter völliger Zerstörung zu reagieren.

Über die Produkte der Einwirkung der Halogene auf Lignin liegen außer den Untersuchungen von Cross und Bevan, die Jute als Ausgangsmaterial verwendeten, nur einige kurze Notizen vor. Die Tatsache, daß auf diesem Wege lösliche Produkte erhalten werden, sowie die Angaben von Cross und Bevan über die Gewinnung von sublimierbaren Chlorchinonen berechtigten zu der Hoffnung, auf diesem Wege zu weiteren, für die Ermittlung der Konstitution des Lignins verwendbaren Ergebnissen zu gelangen. Zunächst wurde die Einwirkung von Chlorgas auf Willstätter-Lignin unter systematischer Änderung der Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß unter genauer Einhaltung der Bedingungen immer das gleiche Endprodukt erhalten wird; entgegen den Angaben Hägglunds[1]), der stets Körper mit verschiedenem Chlorgehalt gefunden hat. Die höchste Chloraufnahme betrug unter den von uns erprobten Bedingungen 38,22% Cl. Eigenartig ist dabei, daß Zwischenprodukte mit geringerem Chlorgehalt auch einheitlich sein können, wie durch fraktionierte Fällung eines Produktes mit 32,80% Cl bewiesen werden konnte. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde also die ohne experimentelle Daten wiedergegebene Notiz von Jonas, daß man unter geeigneten Bedingungen ein einheitliches Chlorprodukt erhalte, bestätigt und erweitert. Wenn man dazu noch bedenkt, daß diese Produkte sich in jeder Beziehung einheitlich verhalten und in quantitativer Ausbeute erhalten werden, liegt es nahe, anzunehmen, daß auch im Lignin selbst ein einheitlicher Körper vorliegt. Dagegen spricht nur der Umstand, daß von Klason zwei verschiedene Ligninsulfosäuren erhalten wurden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich aber hier um verschiedene Abbaustufen desselben Produktes, denn es ist fast selbstverständlich, daß ein so komplizierter Körper wie das Lignin unter den Bedingungen des technischen Holzaufschlusses kein einheitliches Produkt liefert. Auch der mangelhafte Sprachgebrauch scheint mit zu der ziem-

[1]) Hägglund, a. a. O.

lich allgemein verbreiteten Anschauung geführt zu haben, unter Lignin sei ein undefinierbares Gemisch unbekannter Körper zu verstehen. Lignin, inkrustierende Materie u. ff. hieß eben alles, was bei der Cellulosegewinnung an unbrauchbaren Bestandteilen des Holzes in Lösung ging. Daß das eigentliche Lignin nur einen, wenn auch den Hauptbestandteil dieses Gemisches bildete, war man geneigt zu übersehen, da ja das ganze Interesse der Cellulose galt.

Weiterhin ergaben die Versuche, daß die Löslichkeit der Chlorligninverbindungen nicht eine unmittelbare Folge ihres Chlorgehaltes ist, sondern daß diese durch die bei der Chlorierung in geringem Maße auftretende Oxydation verursacht wird. Die an die Löslichkeit dieser, wie auch anderer von uns untersuchten Halogenligninderivate geknüpfte Hoffnung, sie mit Hilfe der üblichen Identifizierungsreaktionen näher charakterisieren zu können, erfüllten sich nicht. Es handelte sich in allen Fällen nicht um echte Lösungen, wie nach den Angaben in der Literatur erwartet wurde, sondern um kolloidale Lösungen. Mit geringen Mengen Lösungsmittel ergaben diese Produkte die für Kolloide typischen Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen, nach weiterem Zusatz von Lösungsmitteln gingen sie in klare, dem Augenscheine nach echte Lösungen über. Exakte Reaktionen waren mit diesen Lösungen aber nicht zu erzielen; bei dem Versuche, Metallverbindungen herzustellen, trat meist Ausflockung ein, oder es bildeten sich voluminöse Massen, die nicht ohne Zersetzung gereinigt werden konnten, oder die Produkte erwiesen sich nur als Gemenge der Komponenten. Aber selbst wenn es gelungen wäre, mit diesen Lösungen exakt scheinende Reaktionen auszuführen, hätte dem keine größere Bedeutung beigelegt werden können, denn in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Kolloide herrscht ja überhaupt noch große Unsicherheit.

Die Versuche, aus den Einwirkungsprodukten von Chlorgas auf Lignin Chlorchinon zu erhalten, blieben erfolglos. Der Umstand, daß Cross und Bevan aus Jute auf diese Weise Chlorchinon erhalten haben, führte dazu, die Reaktionsbedingungen zu verschärfen, um das im Holz wahrscheinlich höher molekular vorliegende Lignin bis zu sublimierbaren Chlorchinonen abzubauen. In der Tat konnte durch Erhitzen

von Lignin mit Königswasser, das nicht etwa nitrierend wirkt, eine geringe Menge von sublimierbarem Chlorchinon erhalten werden. Es gelang aber trotz systematischer Änderung der Reaktionsbedingungen nicht, eine größere Ausbeute davon zu erreichen, sie blieb stets unter 1%. Im übrigen waren die Produkte den bei Zimmertemperatur erhaltenen sehr ähnlich, nur ihre Löslichkeit war, entsprechend der stärkeren Oxydation, größer. Der Chlorgehalt betrug 36,26% und nahm selbst bei tagelangem Erhitzen nicht zu; mit verlängerter Reaktionsdauer wurde nur ein immer größerer Teil zu CO_2 abgebaut, ohne daß neue Zwischenprodukte hätten isoliert werden können. Um vielleicht doch zu größeren Ausbeuten zu gelangen, wurden die üblichen Methoden zur Darstellung der Chlorchinone aus Harzen angewendet. Überraschenderweise konnten auf diese Weise nicht einmal Spuren von Chlorchinon isoliert werden. Dies scheint auf zu starke Oxydationswirkung zurückzuführen zu sein, denn die Hauptmenge des Lignins wurde völlig verbrannt, während geringe Mengen hellgelber Produkte mit stets wechselndem Chlorgehalt zurückblieben. Auf Grund unserer zahlreichen Untersuchungen scheint es, als ob überhaupt auf diesem Wege keine größere Ausbeute an Chlorchinonen zu erhalten wäre. Das als pflanzliche Gerüstsubstanz dienende Lignin scheint ein so festgefügtes Molekül zu sein, daß etwa gebildete Chlorchinone ebenso schnell zerstört werden, wie das Ausgangsmaterial. Cross und Bevan haben anscheinend auch keine größeren Ausbeuten an Chlorchinonen erhalten, obwohl es natürlich denkbar ist, daß sich Jutelignin leichter zu Chlorchinonen abbauen läßt. Auch die von Cross und Bevan erwähnten Produkte, Leukogallol und Mairogallol, konnten beim Verarbeiten von Fichtenholzlignin nicht gefunden werden.

Es gelang uns ferner auch nicht, durch Bromierung des Lignins zu Bromchinonen zu kommen. Die Einwirkung von Brom in der Kälte und im Dunkeln führte, entgegen den Angaben Hägglunds, immer zu demselben Produkt mit 30,60% Brom, allerdings nur unter genauer Beachtung der Empfindlichkeit des Produktes gegen Wasser. Die hierbei entwickelte Menge Bromwasserstoff war äquivalent dem eingetretenen Brom. Daraus geht hervor, daß es sich um Substitution, nicht um Anlagerung an Doppelbindungen handelt, wie vielfach, unter

anderen auch von Schwalbe[1]), angenommen wurde. Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß sich auf die beiden, eben angeführten quantitativen Reaktionen Methoden zur indirekten Bestimmung des Lignins aufbauen lassen.

Sulfurierungs- und Nitrierungsversuche führten nicht zu Resultaten, die sich in einfacher Weise deuten lassen. Schon in der Kälte trat mit konzentrierter Schwefelsäure starke Verkohlung ein. Mit 72 prozent. Schwefelsäure war die Verkohlung geringer und der Schwefelgehalt des Produktes betrug bis zu 3%, dabei ist es jedoch ungewiß, ob es sich wirklich um Sulfurierung handelt, oder um anders gebundenen Schwefel. Auch Nitrokörper ließen sich nicht einwandfrei nachweisen.

Erfolgreicher verlief die trockene Destillation des Willstätter-Lignins im Vakuum, denn dabei wurden außer geringen Mengen von Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd und Methylalkohol, die wenig Aufschluß über die Konstitution des Ligninmoleküls zu geben vermögen, über 9% Teer, nur aus Phenolen bestehend, gewonnen. Bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck war früher eine noch etwas höhere Ausbeute an Phenolen erzielt worden, und es wurde angenommen, daß die Phenole erst durch pyrogene Reaktion entstanden seien. Durch unsere Versuche wird aber bewiesen, daß nur ein geringer Teil der Phenole sekundären Ursprungs sein kann; die Hauptmasse ist im Lignin präformiert, denn bei der Erhitzung im Vakuum auf 360° dürfte eine sekundäre Bildung von Phenolen nur in äußerst geringem Maße eintreten. Unter den Phenolen konnte Eugenol mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden, sonst lag typisches Holzteerkreosot vor, also Guajacol, Kreosol und Homologe. Dadurch ist der exakte Beweis für die von vielen Forschern vertretene, von anderen wieder bekämpfte Ansicht erbracht, daß höhere Phenole am Aufbau des Lignins beteiligt sind.

Nach diesen Feststellungen konnte angenommen werden, daß auch durch Kalischmelze größere Mengen von phenolartigen Produkten gewonnen werden müßten, trotzdem die von verschiedenen Forschern mit demselben Ausgangsmaterial vorgenommenen Versuche zu negativen Resultaten geführt hatten.

[1]) Schwalbe, a. a. O.

Auch unsere Versuche verliefen zunächst erfolglos, aber durch systematische Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es schließlich, bis zu 3% Protocatechusäure zu gewinnen. Die Ausbeute konnte nicht weiter erhöht werden, trotzdem aus den Rückständen der unter möglichst milden Bedingungen durchgeführten Kalischmelze durch erneutes Schmelzen mit Kali noch nahezu dieselbe Menge Protocatechusäure isoliert werden konnte. Es muß also ein Gleichgewicht bestehen, das bedingt ist durch die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der entstehenden Abbauprodukte. Das ließe sich etwa folgendermaßen schematisch darstellen:

Unter 200°	200—250°	Über 300°
Lignin und Ligninsäure	Wasserlösliche: Gerbsäure, Protocatechusäure, CO_2, Oxalsäure	CO_2

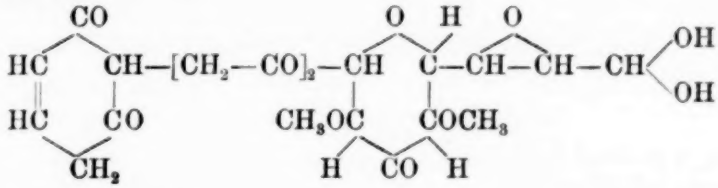
Dauer der Schmelze

Auch hier zeigt sich die bei allen Abbauversuchen mit Lignin zu beobachtende Erscheinung, daß zur Aufspaltung dieser überaus widerstandsfähigen Gerüstsubstanz so energische Mittel angewendet werden müssen, daß dadurch die Spaltprodukte wieder zerstört werden. Von der Erwägung ausgehend, daß durch Zusatz von Reduktionsmitteln zur Kalischmelze ihre oxydierende Wirkung herabgesetzt, und dadurch die gegen Oxydation in alkalischer Lösung besonders empfindlichen höheren Phenole vor Zersetznng geschützt werden würden, wurden dann die Schmelzen unter Zusatz von Zinkstaub ausgeführt. Der erwartete Erfolg, Erhöhung der Ausbeute an Protocatechusäure trat ein; es konnten im besten Falle bis zu 15% krystalline Protocatechusäure gewonnen werden. Dadurch ist ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß aus reinem Lignin aromatische Abbauprodukte in größerer Menge gewonnen werden können. Daß das Lignin aus technischer Sulfitlauge ohne Zusatz von Reduktionsmitteln höhere Ausbeuten lieferte, während das nach Willstätter mittels konzentrierter Salzsäure isolierte Lignin keine oder nur geringe Mengen an Protocatechusäure ergab, ist vermutlich so zu erklären, daß das Lignin durch den Eintritt einer Sulfogruppe beständiger gegen Oxydation geworden ist, wie ja auch

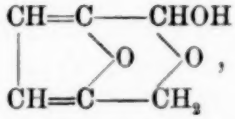
die Chlorlignine beständiger gegen Oxydation sind, als das Lignin selbst. Vielleicht haben auch aromatische Verunreinigungen der technischen Produkte die Ausbeute erhöht.[1])

Durch diese Untersuchungen ist nun einwandfrei bewiesen, daß das Lignin zu den aromatischen Körpern zu rechnen ist und in den Handbüchern der Chemie nicht mehr im Zusammenhang mit der Cellulose abgehandelt werden sollte, mit der es nur vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus zusammengehört.

Unter den verschiedenen bisher aufgestellten Formeln für das Lignin muß zunächst die von Cross und Bevan[2]) vorgeschlagene Formel



als unzutreffend bezeichnet werden, da sie den festgestellten Tatsachen nicht entspricht. Ganz außer Diskussion stehend ist die von Green[3]) aufgestellte Formel



die rein spekulativ aus der Celluloseformel abgeleitet ist. Die Annahmen von Jonas[4]), daß ein Furanring, sowie die von Markusson[5]), daß ein Difuranring

---

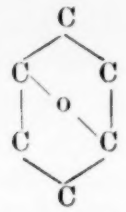
[1]) Diese Versuche wurden bereits im Sommer 1922 abgeschlossen und über ihre Ergebnisse von mir gelegentlich der Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte in der Abteilung 5a (angewandte und technische Chemie) im September 1922 kurz berichtet. Inzwischen hat auch E. Heuser u. A. Winsvold [Ber. **56**, 902 (1923); Cell. chemie 4, 49, 62 (1923)] gefunden, daß die Ausbeute an Protocatechusäure bei der Kalischmelze des Lignins durch die Gegenwart eines reduzierenden Mediums verbessert werden kann; er arbeitet in einer Wasserstoffatmosphäre. Rassow.

[2]) Cross u. Bevan, Chem. Zentralbl. **1913**, II, 246.

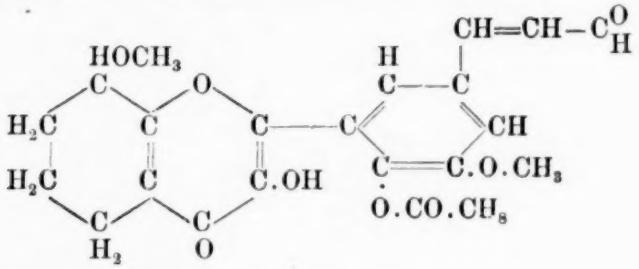
[3]) Green, Z. f. Farben und Textilchemie **3**, 6 u. 97 (1904).

[4]) Jonas, a. a. O.

[5]) Markusson, Z. f. angew. Chem. **34**, 437 (1921).



den Grundkörper des Lignins bilden sollte, können ebenfalls die Beobachtungen nicht erklären. Grundsätzliche Ablehnung der Aufstellung einer hypothetischen Ligninformel aus Mangel an exakten Tatsachen, wie sie von verschiedenen Forschern vertreten wird, ist nach dem jetzigen Stand der Forschung nicht mehr zu rechtfertigen. Am besten den Tatsachen entsprechend ist, wenig variiert, die von Klason[1]) für das sogenannte (α)-Lignin aufgestellte Formel:



Die übrigen von Klason vorgeschlagenen Formeln entsprechen den Tatsachen nicht, denn so konstituierte Stoffe müßten viel höhere Ausbeuten an Phenol liefern, als wirklich erhalten werden. Jene Formel muß übrigens, wenn man exakt sein will, in Klammer gesetzt und mit dem Faktor x versehen werden, denn es handelt sich zweifellos beim Willstätter-Lignin um einen polymeren Körper; das geht aus seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit hervor. Die Tatsache, daß der Chlorgehalt der Chlorierungsprodukte nicht sprungweise, sondern kontinuierlich zunimmt und daß die Abbauprodukte nur kolloid löslich sind, bilden weitere Hinweise in dieser Richtung. Für eine theoretische Erklärung der Bildung des hochmolekularen Körpers Lignin aus dem hypothetischen monomolekularen Körper, wie ihn die der Übersichtlichkeit halber gebrauchte einfache Formel darstellt, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Wenn es überhaupt erlaubt ist, die allgemein be-

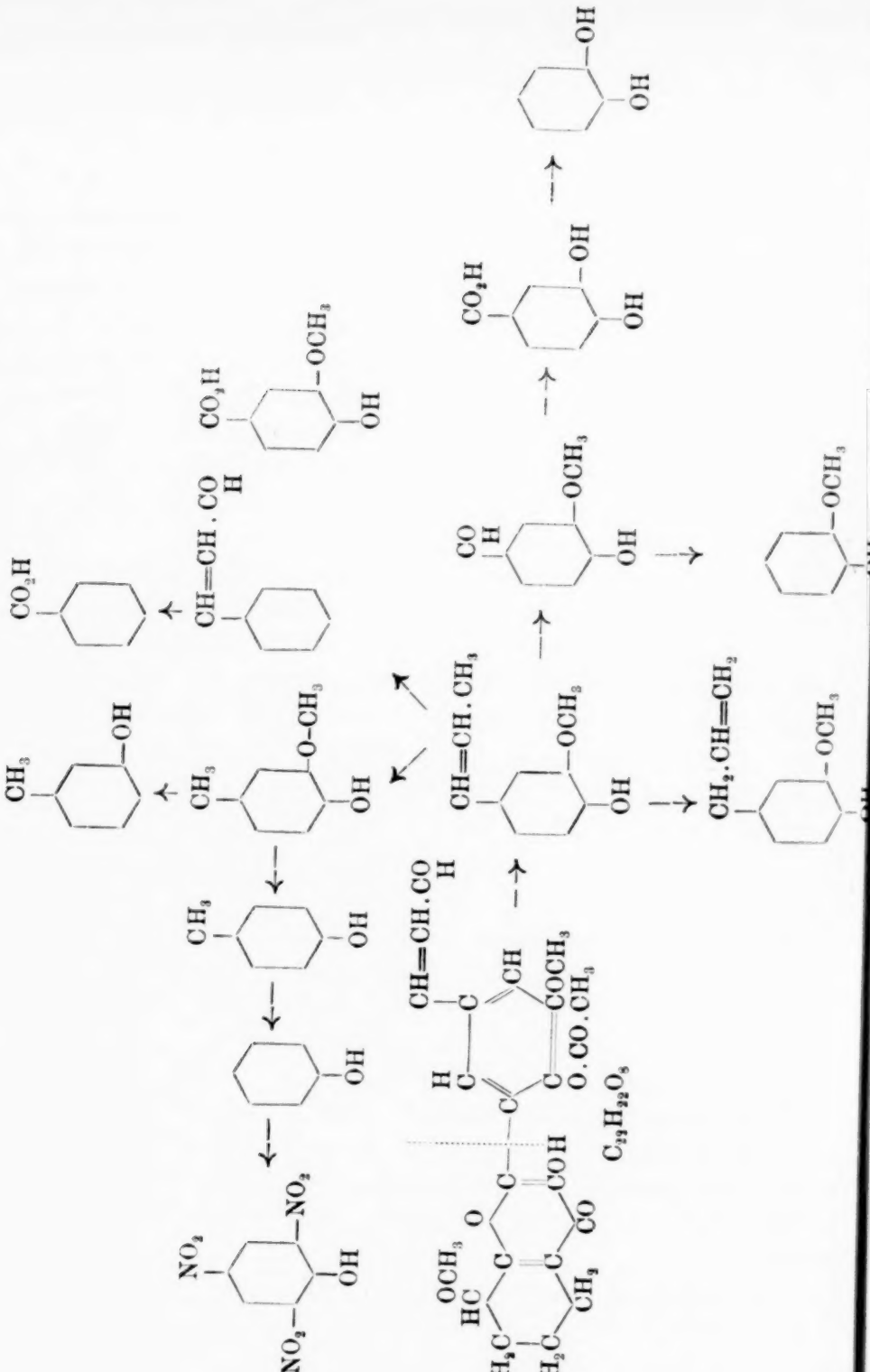
[1]) Klason, Ber. 55, 448 (1922).

kannten Reaktionen der krystallinen Körper auf diese hochmolekularen Naturprodukte einfach zu übertragen, möchte man beim Lignin eher eine Kondensation als eine Polymerisation annehmen, da der Molekülkomplex der Aufspaltung die größten Widerstände bietet. Die Molekulargröße des Willstätter-Lignins ist, wie man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, sehr hoch. Molekulargewichtsbestimmungen von Lignin-derivaten sind bisher nur nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode ausgeführt worden und daher wertlos, denn die aus solchen Produkten kaum restlos zu entfernenden Verunreinigungen durch Elektrolyte führen schon größere Differenzen herbei als die kolloidal gelösten Substanzen überhaupt hervorzubringen vermögen. Wir haben keine Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, weil die zur Ausführung der allein brauchbare Werte liefernden osmotischen Methode nötigen Instrumente nicht zur Verfügung standen.

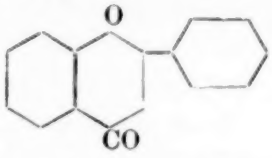
In einer kurzen Diskussion der einzelnen Teile der Klasonschen Formel seien noch einmal die wichtigsten Gründe für deren Annahme dargelegt. Für den hydroaromatischen Ring spricht allgemein das Verhalten des Lignins als einer gesättigten Substanz, ferner die — von Klason jedoch anders gedeutete — Sulfurierung durch Bisulfit, ähnlich wie beim Cyclohexan, und vor allem die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Benzolderivaten, die bei Annahme zweier normaler Benzolringe im Molekül ganz bedeutend höher sein müßte. Der Pyronring dokumentiert sich durch Bildung von Oxoniumsalzen und durch die Aufspaltung zu Aceton und Essigsäure. Der Benzolring endlich wird durch eine systematische Zusammenstellung der großen Anzahl aller bisher gefundenen aromatischen Spaltprodukte einwandfrei bewiesen.

Auf die durch Hydrolyse abspaltbaren Acetyl-, Formyl- und Methoxylgruppen ist in diesen Untersuchungen nicht eingegangen worden, weil darüber schon genügende Angaben vorliegen. Die Stellung der Seitenketten kann für den letzten Teil der Formel als bewiesen gelten, sonst ist sie noch hypothetisch.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit bestehen also kurz zusammengefaßt darin, daß exakte Beweise für die aromatische Natur des Lignins erbracht werden konnten, und weiterhin



wahrscheinlich gemacht wurde, daß es dem in der Pflanzenwelt sehr verbreiteten Typ



wie schon Klason annahm, angehört. Hierzu gehören bekanntlich die zahlreichen Anthocyanidine, die Anthoxanthidine und die Gerbsäuren der Katechingruppe, mit denen es am nächsten verwandt zu sein scheint. Zum Schluß sei noch auf die fundamentale Bedeutung des Lignins für die organische Chemie hinzuweisen, denn nicht nur im Eisessig, Methylalkohol, Formaldehyd und Aceton haben wir in großen Massen gewonnene Spaltprodukte des Lignins vor uns, sondern es ist auch, so ungewöhnlich es klingen mag, die Grundsubstanz der gesamten aromatischen Chemie, soweit sie auf den Produkten des Steinkohlenteers basiert. Wenn auch ein Teil der aus den verschiedenen Kohlenteeren gewonnenen aromatischen Körper sekundären Ursprungs, also aus aliphatischen Körpern bei der hohen Temperatur der trockenen Destillation erst entstanden ist, so ist doch der Benzolring schon in der Kohle präformiert vorhanden und stammt in der Hauptsache aus dem Lignin, das beim Verkohlungsprozeß der Pflanzen erhalten bleibt und sich anreichert, während die Cellulose, besonders unter der Mitwirkung von Mikroorganismen, abgebaut wird, wie die neuesten Ergebnisse der Kohlenforschung gezeigt haben.

Beschreibung der Versuche

Analyse des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterial wurde ein sehr feinkörniges Nadelholzmehl benutzt, von der Erwägung ausgehend, daß eine um so schnellere und gleichmäßigere Einwirkung auf dieses stattfinden müsse, je kleiner die Teilchen und je größer daher die Oberfläche wäre. Verschiedentlich ist vorgeschlagen worden, ein etwas gröberes Material zu nehmen, weil sich besser damit arbeiten ließe. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich das Material ohne nennenswerte Schwierigkeiten be-

arbeiten ließ. Als Analysenschema wurde das von Schwalbe[1]) vorgeschlagene benutzt.

Von den einzelnen Bestimmungsmethoden wurden die gebräuchlichsten ausgewählt. Sämtliche Werte beziehen sich auf das absolut trockene, unveränderte Ausgangsmaterial. Nicht unerwähnt möge hier bleiben, daß bei der Durchsicht der Literatur über die Zusammensetzung der Holzarten die Feststellung gemacht werden konnte, daß eine direkte Proportionalität zwischen der Härte und dem Ligningehalt eines Holzes besteht. Die Beobachtungen Cieslars, daß der Ligningehalt innerhalb der einzelnen Nadelholzarten größere Unterschiede aufweist als die verschiedenen Nadelholzarten untereinander, stehen dieser Feststellung durchaus nicht entgegen, wenn man bedenkt, daß die Holzart zwar der Hauptfaktor für den Ligningehalt ist, jedoch Alter, Klima, Bodenbeschaffenheit u. a. einen verschiedenen Ligningehalt bei gleichen Holzarten verursachen können. Ähnliche, wenn auch weniger einfache Verhältnisse scheinen zwischen Lignin- und Gerbstoffgehalt vorzuliegen. Auf diese Fragen kann hier nur hingewiesen, aber nicht näher eingegangen werden. Die Ausführung der einzelnen Analysen geschah wie folgt:

1. Bestimmung des Wassers

Je 1—2 g genau gewogenes Holzmehl wurde in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten und mit elektrischer Heizplatte versehenen Vakuumexsiccator bei 90° getrocknet. Die Werte schwankten je nach Luftfeuchtigkeit zwischen 11 und 14%. Eine Durchschnittsprobe ergab:

	Lufttrocken	Absolut trocken	Wasser	% Wasser	Mittelwert
1.	1,6392 g	1,4298 g	0,2094 g	12,77	12,65%.
2.	1,1927 g	1,0431 g	0,1496 g	12.54	

2. Bestimmung der Extraktstoffe

Die Extraktion wurde im Bessonkölbchen vorgenommen, weil es gegenüber dem Soxhletapparat den Vorzug besitzt, daß bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels extrahiert wird. Einige Gramm Holzmehl wurden lufttrocken in einen

[1]) Schwalbe, Z. f. angew. Chem. 32, 125 (1919).

Goochtiegel gegeben, dessen Boden mit einem gehärteten Filter bedeckt war, und in das mit der 12fachen Menge Benzol–Alkoholgemisch (1 : 1) beschickte Kölbchen eingesetzt. Um Verluste durch Verstäuben beim Abtropfen des Lösungsmittels vom Nickelkühler zu vermeiden, wurde das Material vorher mit dem Lösungsmittel befeuchtet. Die Extraktion wurde unterbrochen, sobald der von der Substanz abtropfende Benzol-Alkohol rückstandslos verdunstete, was nach 4—5 Stunden der Fall war. Der braune Extrakt wurde in einer Glasschale gespült und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

	Absolut trocken	Extraktstoffe		Mittel
1.	1,9232 g	0,0600 g	3,12 %	3,18 %.
2.	4,1923 g	0,1357 g	3,24 %	

3. Bestimmung der Asche

Die Temperatur wurde nur bis zu der für eine vollständige Verbrennung nötigen Höhe gesteigert, um Verluste an leicht flüchtigen anorganischen Salzen zu vermeiden.

	Absolut trocken	Asche		Mittel
1.	1,5710 g	0,0086 g	0,55 %	0,56 %.
2.	1,5920 g	0,0092 g	0,57 %	

4. Bestimmung der Pentosane

Die Bestimmung der Pentosane geschah nach dem Verfahren von Böddener-Tollens[1]) durch Destillation mit verdünnter Salzsäure und Wägung des Furfurols als Phlorogluzid.

Das Furfurol wurde berechnet wie folgt: Furfurol = (Phlorogluzid + 0,001) × 0,571.

Pentosan = Furfurol × 1,703

Lufttrocken extrahiert	Absolut trocken, nicht extrahiert	Pentosan		Mittel
1. 2,0520 g	1,8855 g	0,0832 g	4,41 %	4,43 %
2. 1,9397 g	1,7775 g	0,0791 g	4,44 %	

5. Bestimmung der Cellulose

Es wurde nach dem Chlorierungsverfahren von Cross und Bevan gearbeitet, wobei sich wegen der Feinheit des Materials eine Änderung der Apparatur als zwezkmäßig erwies.

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1910, 232.

1 g angefeuchtetes, extrahiertes Holzmehl wurde in einem mit Leinenpapierfilter versehenen geräumigen Goochtiegel in dem Chlorierungsgefäß von Heuser und Haug[1]) (einer Waschflasche mit eingeschliffenem Stopfen) während 10 Minuten einem kräftigen Dampfstrom ausgesetzt. Dann wurde mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen, um die durch das Dämpfen abgeschiedenen Verbindungen zu entfernen. Durch die kalte, möglichst scharf abgesaugte Substanz wurde darauf eine halbe Stunde lang ein mäßig starker Chlorstrom geleitet, und zwar so, daß er gezwungen war, durch den Siebboden des Goochtiegels einzutreten. Zu dem Zweck war dieser mittels Gummischlauch auf einem Trichterrohr befestigt, welches mit dem Chlorentwickler verbunden war. Dann wurde das überschüssige Chlor aus der Masse abgesaugt und so lange mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ablief, worauf der Tiegelinhalt in ein Becherglas gebracht, mit etwa 100 ccm 1prozent. Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbad 10 Minuten erhitzt wurde, jedoch nicht über 70°. Nach Absaugen der Natronlauge und Auswaschen mit heißem Wasser wurde die Chlorierung noch zweimal wiederholt, bis die erhaltene rein weiße Cellulose ligninfrei war. Der Pentosangehalt wurde wie oben bestimmt:

Lufttrock. extrahiert	Absolut trock. nicht extrahiert	Cellulose	Pentosane	Cellulose, pentosanfrei
1. 1,2645 g	1,1667 g	0,6758 g 57,93%	0,0384 g 3,29%	0,6374 g 54,64%
2. 1,2568 g	1,1590 g	0,6702 g 57,83%	0,0357 g 3,08%	0,6345 g 54,75%
				Mittel 54,70%.

6. Bestimmung des Lignins

Die quantitative Bestimmung des Lignins wurde zur Kontrolle nach zwei Methoden vorgenommen: 1. mit 72prozent. Schwefelsäure nach Ost und Wilkening[2]), 2. mit 42prozent. Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister.[3])

1. Ungefähr 1 g Holzmehl, genau abgewogen, wurde in einem Erlenmeyerkolben mit der 10fachen Menge 72prozent.

[1]) Heuser u. Haug, Z. f. angew. Chem. **31**, 99 (1918).
[2]) Ost u. Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461 (1910).
[3]) Willstätter u. Zechmeister, a. a. O.

Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange stehen gelassen, bis alle Cellulose gelöst war, was nach spätestens 24 Stunden der Fall war; das Ende der Hydrolyse wurde daran erkannt, daß die in Wasser gegossene schwefelsaure Lösung keine unlöslichen Flocken mehr abschied, und das ausgewaschene Lignin unter dem Mikroskop mit Jod und konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr zeigte. Dann wurde das Reaktionsgemisch in die 10fache Menge Wasser gegossen und zur völligen Hydrolyse der Pentosanen einige Zeit gekocht. Darauf wurde vom Ungelösten abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und weiter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte und mit Anilinacetat kein Furfurol mehr anzeigte. Der Goochtiegel mit Rückstand wurde getrocknet und gewogen. Da sich das Lignin frei von Pentosan erwies, brauchte nur der Aschegehalt abgezogen zu werden, um den Wert für reines Lignin zu erhalten. Es zeigte noch die Struktur des unveränderten Holzmehles.

2. 1 g extrahiertes, absolut trockenes Holzmehl wurde mit dem 10fachen Gewicht konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 in einem mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Pulverglas unter häufigem Umschütteln stehen gelasen. Nach 24 Stunden war alle Cellulose gelöst. Nach Verdünnen mit dem 10fachen Volumen Wasser wurde kurze Zeit gekocht, vom Ungelösten abfiltriert, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das so gewogene Lignin war pentosanfrei und reduzierte Fehlingsche Lösung sehr wenig.

Extrahiertes Holz		Lignin gewogen	Asche	Lignin aschefrei	
Lufttrocken	Absolut trocken				
1,4042 g	1,3534 g	0,3748 g	0,60 %	30,28 %	Nach Willstätter
1,1211 g	1,0770 g	0,2981 g		30,26 „	
1,5650 g	1,5032 g	0,4431 g	1,70 „	30,96 „	Nach Ost u. Wilkening
1,2124 g	1,1678 g	0,3440 g		30,93 „	

Lösungsversuche mit neutralem organischem Lösungsmittel

5 g extrahiertes Holzmehl wurden mit 50 g Tetrahydronaphthalin in einem 200 ccm fassenden Rundkolben mit ein-

geschliffenem Rückflußkühler während 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die schwarzbraune Lösung vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand mit heißem Tetrahydronaphthalin ausgewaschen. Trocken gab er 4,9 g eines grauen Pulvers. Aus der Lösung wurden nach dem Erkalten durch Versetzen mit Alkohol schwarzbraune Flocken ausgefällt, die mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet 0,1 g graues Pulver lieferten. Eine Wiederholung dieses Versuches mit demselben Holzmehl ergab einen gleichen Reaktionsverlauf, jedoch war die Ausbeute noch geringer. Das Produkt war löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Alkalien; unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, Wasser u. a. Durch Erhitzen im Bombenrohr wurde ein Produkt von noch unerquicklicheren Eigenschaften erhalten mit derselben Ausbeute. Die Versuche mit Benzol, Naphthalin, Dekahydronaphthalin und Cyclohexanol wurden auf die gleiche Weise ausgeführt. Dabei konnten aber nur unwägbare Spuren in Lösung gebracht werden.

Vergleichende Holzverzuckerungsversuche

Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß man ein völlig pentosanfreies Lignin mittels rauchender Salzsäure erst nach 24stündigem Stehenlassen des Gemisches gewinnt. Eine Verharzung trat dabei nicht ein.

Darstellung des Lignins

Die Gewinnung der für die folgenden Untersuchungen nötigen größeren Mengen Lignins gestaltete sich wie folgt:

Je 100 g in einem zugebundenen Leinensäckchen befindliches Holzmehl wurde in einem großen Soxhletapparat mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol solange extrahiert, bis das ablaufende Lösungsmittel rückstandlos verdunstete, was nach etwa 12stündiger Extraktion erreicht war. Darauf wurde die Masse auf einem großen Büchnertrichter scharf abgepreßt, vom Benzol mit Alkohol und vom Alkohol mit Wasser befreit und getrocknet. Das völlig trockene Mehl wurde in Chargen zu je 300 g in eine ebenfalls ganz trockene, 5 Liter fassende Stöpselflasche gefüllt und mit der 10fachen Menge konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 übergossen. Die

gut verschlossene Flasche wurde einen Tag lang an kühlem Ort stehen gelassen und öfter kräftig umgeschüttelt, darauf in großen Gefäßen in die 10fache Menge Wasser gegossen und das Lignin auf einem Büchnertrichter gesammelt. Das zunächst schwarze, nach dem Auswaschen mit kaltem, dann heißem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion, hellbraune Produkt wurde zunächst an der Luft, später im Trockenschrank getrocknet und in Vorratsgläser gefüllt. Das so hergestellte Lignin ist frei von Acetylgruppen. Um das nachzuweisen, wurde eine Probe der Substanz in der üblichen Weise mit Schwefelsäure (50prozent.) erhitzt und nach Verdünnen mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab keine Reaktion auf Essigsäure. Die Bestimmung der Methoxylgruppen wurde nach der Methode von Zeisel ausgeführt. Die Analyse ergab:

1. 0,2981 g Lignin lieferten 0,3271 g AgJ äquival. mit 0,0432 g CH_3O = 14,5%.
2. 0,3353 g Lignin lieferten 0,3717 g AgJ äquival. mit 0,0491 g CH_3O = 14,65%.

Dieser Wert ist nur um 2% niedriger als für unversehrtes Lignin aus dem Holze schon mehrfach ermittelt wurde. Auch aus der angenommenen Formel errechnet sich ein theoretischer Methoxylgehalt von 16,64%. Die Abspaltung von Methoxylgruppen ist also bei der angewendeten Darstellungsweise sehr gering. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. 0,1273 g Lignin gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.
2. 0,1425 g „ „ 0,3360 g CO_2 „ 0,0686 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_7$:		Gefunden:	
C	64,52	64,07	64,33 %
H	5,38	5,40	5,39 „

Bei der Berechnung ist die Formel des entacetylierten Lignins $C_{22}H_{22}O_8 - C_2H_2O = C_{20}H_{20}O_7$ zugrunde gelegt. Ein Lignin, in dem auch noch ein Methyl durch Wasserstoff ersetzt ist, würde die Formel $C_{19}H_{18}O_7$ mit 63,69% C und 5,03% H besitzen. Da aber nach dem Ergebnis der Methoxylbestimmungen das nach Willstätter bereitete Lignin nur einen geringen Prozentsatz eines derartigen Produktes enthält, ändert sich die Theorie für das analysierte Präparat nur unbedeutend, und zwar so, daß die Übereinstimmung mit dem

von uns erhaltenen Analysenergebnissen noch besser wird. Die Rechnung ergibt für ein solches Gemisch: 64,45 % C und 5,37 % H.

Bildung eines Oxoniumsalzes

Die bei der Holzverzuckerung auftretende, bisher für ein Anzeichen der beginnenden Verharzung gehaltene Schwarzfärbung erforderte weitere Klärung. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Lignin mit konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 übergossen, wobei die Schwarzfärbung sofort wieder auftrat, dann mit Eiswasser ausgewaschen, bis die Salzsäurereaktion des Filtrats nicht mehr merklich schwächer wurde. Das scharfabgesaugte Lignin zeigte dabei noch fast dieselbe schwarze Farbe, die aber beim Übergießen mit siedendem Wasser sofort in hellbraun umschlug, dabei blieb das Filtrat klar und zeigte wieder sehr starke Reaktion auf Salzsäure. Bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet resultierte ein Produkt, das sich von dem ursprünglichen Lignin durch nichts unterschied. Wiederholung dieses Versuches mit demselben Produkt führte zum gleichen Erfolg. Auch mit konzentrierter Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure trat die gleiche Erscheinung auf, jedoch mit ersterer nicht so deutlich, weil durch Nebenerscheinungen überdeckt. Konzentrierte Salpetersäure erwies sich als ungeeignet, da auch bei Harnstoffzusatz sofort lebhafte Stickoxydentwicklung auftrat.

Jenes Verhalten läßt sich, da Lignin stickstofffrei ist, nur durch Bildung von Oxoniumsalzen erklären. Die Versuche, den Verlauf der Reaktion quantitativ zu verfolgen, schlugen sämtlich fehl; es erwies sich als unmöglich, bei verschiedenen Operationen Produkte mit gleichem Salzsäuregehalt zu isolieren, wahrscheinlich wegen der Empfindlichkeit gegen Wasser. In Gegenwart von wasserfreiem Medium trat kaum eine Reaktion ein.

Reduktion und Oxydation des Lignins

Mit aktiviertem Aluminium, mit Zink und Salzsäure sowie mit Zinkstaub und Eisessig behandeltes Lignin zeigte keinerlei

anderes Verhalten als das ursprüngliche Lignin; auch die Elementaranalyse ergab dieselben Werte.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler und alkalischer Lösung verlief außerordentlich langsam, führte aber trotzdem nicht zu faßbaren Produkten, nur geringe Mengen von Oxalsäure und Kohlensäure konnten beobachtet werden. In saurer Lösung verlief die Reaktion rasch und lieferte die gleichen Produkte. Nur in einem Falle wurde eine Spur eines weißen flockigen Körpers erhalten.

Mit konzentrierter Salpetersäure wurde Oxalsäure in guter Ausbeute erhalten. Das Filtrat wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die gelbe ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge einer zähen gelben Substanz, die nicht krystallin zu erhalten war. Die gelbe Farbe, der bittere Geschmack, Gelbfärbung von Wolle, Rotfärbung nach Erhitzen mit Natronlauge und Ammonsulfid sowie positiver Ausfall der Isopurpursäurereaktion ließen mit Sicherheit darauf schließen, daß darin Pikrinsäure enthalten war.

Halogenierung des Lignins. Chlorligninprodukte

Über 10 g angefeuchteten Lignins — bei trockenem tritt keine Reaktion ein — wurde in eine Waschflasche ein Chlorstrom geleitet, wodurch nach kurzer Zeit ein orangefarbenes Produkt entstand. Nach 5 Stunden wurde das überschüssige Chlor durch Absaugen entfernt und das Reaktionsprodukt auf dem Büchnertrichter bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit Wasser ausgewaschen. Dabei ging die Farbe von orange in gelb über, ohne daß das Filtrat angefärbt worden wäre. Wahrscheinlich liegt auch hier Oxoniumsalzbildung vor. Durch Erwärmen mit Alkohol wurde ungefähr die Hälfte des Produktes mit rotbrauner Farbe in Lösung gebracht. Der unlösliche Rückstand wurde durch weiteres 5stündiges Chlorieren ebenfalls alkohollöslich bis auf einen geringen Rest, der aber schließlich durch weitere Chloreinwirkung auch noch alkohollöslich wurde. Durch Ausfällen mit kaltem Wasser wurden amorphe, gelbe Produkte erhalten, die ausgewaschen und getrocknet 12 g wogen. Sie waren nicht zur Krystallisation zu bringen. Die getrennt gehaltenen beiden Chlorprodukte

ergaben bei der Elementaranalyse annähernd die gleichen Werte (I. 25,20% Cl. II. 24,85% Cl). In Beziehung auf die Löslichkeitsverhältnisse erwiesen sich beide als gleich. Ebensowenig konnte durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln eine weitere Zerlegung der beiden Produkte herbeigeführt werden. Sie waren löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin und Alkalien; in den beiden letzteren mit dunklerer Farbe. Das nach der ersten Chlorierung als in Alkohol unlöslich zurückgebliebene Produkt war nur in Alkalien löslich und hatte einen Gehalt von nur 23,77% Chlor. Auch bei anderen auf gleiche Art ausgeführten Versuchen war der Chlorgehalt der alkoholunlöslichen Produkte immer geringer als 24%. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß nur ganz frisch hergestellte, am besten durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknete Präparate sich so verhielten, während die bei höherer Temperatur getrockneten oder einige Tage aufbewahrten Produkte in ihrer Löslichkeit ganz bedeutend zurückgegangen, zum Teil fast unlöslich geworden waren. Hierbei schienen Säuren beschleunigend zu wirken, denn aus Eisessig gefällte Produkte wurden schon nach kürzerer Zeit unlöslich als aus Alkohol gefällte. Dieses Verhalten ist häufig bei Kolloiden anzutreffen, desgleichen auch das Auftreten von Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen beim Auflösen solcher Produkte. Dadurch erklärte sich auch, daß die üblichen Identifizierungsreaktionen negativ verliefen. Es sei gleich hier bemerkt, daß es sich bei allen anderen später noch untersuchten Halogenligninprodukten ebenfalls um typische Kolloide handelte. Dadurch wurde die Hoffnung, mit Hilfe dieser löslichen Derivate des Lignins dessen Natur weiter aufzuklären, hinfällig. Alle Versuche, Salze herzustellen, schlugen fehl. Es traten Ausflockungen ein und bildeten sich schleimige Massen, mit denen nichts anzufangen war, oder die erhaltenen Produkte gaben Werte, die sich mit keiner Formel vereinbaren ließen und auch untereinander nicht übereinstimmten. Die Versuche zur Dehalogenierung führten nicht zur völligen Entfernung des Chlors. Verwendet wurden Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, sowie Natriumamalgam. Da die folgenden Untersuchungen der anderen Halogenlignine zu denselben negativen Resultaten führten, erübrigt es sich, sie im einzelnen mit-

zuteilen. Gegen Wasser war das Produkt beständig, denn es hatte nach 3stündigem Kochen mit einem großen Überschuß von Wasser nur 0,2% Cl verloren. Es war von bitterem Geschmack. Das Verhalten der Produkte gegenüber Lösungsmitteln ließ vermuten, daß sie einheitlich wären. Um dies durch Analyse zu erhärten, wurden 10 g Lignin chloriert, und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe sich völlig in Alkohol löste; das war nach 15 Stunden erreicht. Das Produkt wurde durch zweimaliges Umscheiden aus Alkohol mit Wasser gereinigt und dann durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in drei ungefähr gleich große Fraktionen zerlegt, die auf die gleiche Weise gereinigt wurden. Die Chlorbestimmungen der drei Fraktionen ergaben 32,81% Cl, 32,77% Cl und 32,79% Cl. Es lag also ein einheitliches „Ligninchlorid" vor, das im übrigen die gleichen Eigenschaften aufwies, wie das oben erwähnte. Da der Chlorgehalt dieses Produktes jedoch höher war, sollte festgestellt werden, ob noch Ligninderivate von noch höherem Chlorgehalt dargestellt werden könnten. Es wurden nach weiterer 15stündiger Chlorierung dieses Produktes 38,08% Cl festgestellt, und nach 30stündiger 38,11%. Den gleichen Endzustand konnte man auch dadurch erreichen, daß ein schwächer chloriertes Produkt in Eisessig gelöst und weiter chloriert wurde. Bemerkenswert war hierbei, daß die Farbe der tiefrotbraunen Lösung nach kurzer Chloreinwirkung in helles, schmutziges Rot überging. Auch dieser Körper zeigte die oben genannten physikalischen Eigenschaften.

Da möglicherweise die Gegenwart von Wasser die Chlorierungsreaktion ungünstig beeinflußte, wurde schließlich noch das Lignin in Eisessig suspendiert chloriert. Es wurden 5 g Lignin in etwa 50 ccm Eisessig fein verteilt und während 10 Stunden ein durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Chlorstrom hindurchgeleitet. Das so erhaltene Produkt hatte 31,11% Cl und war nur spurenweise in Alkohol löslich. Nach weiteren 10 Stunden Chloreinwirkung konnte keinerlei Veränderung des Produktes auch in bezug auf den Chlorgehalt festgestellt werden, es war also auch ein Endzustand erreicht. Überraschend ist, daß dieses Produkt trotz seines hohen Chlorgehaltes in Alkohol und in Eisessig unlöslich war. Daraus

geht hervor, daß die Löslichkeit des feucht chlorierten Lignins auf eine Oxydationswirkung des Chlors zurückzuführen ist und nicht unmittelbar mit dem Chlorgehalt zusammenhängt. Fast das gleiche ergab sich bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff. Mit allen bisher erwähnten Produkten wurden vergebliche Versuche zur Gewinnung von sublimierbarem Chlorchinon unternommen. Es scheint daher, als ob die Einwirkung des Chlors unter diesen Verhältnissen nicht energisch genug sei, um das Lignin bis zu Chlorchinon abzubauen.

Einwirkung von Königswasser auf Lignin

10 g Lignin wurden in einem langhalsigen Rundkolben mit Rückflußkühler, der durch einen paraffinierten Kork angedichtet war, mit einem Gemisch von zwei Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 und einem Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38, und zwar zunächst mit der fünffachen Menge auf dem Wasserbad allmählich erhitzt. Später wurde das Wasserbad in lebhaftem Sieden erhalten. Im Laufe der Reaktion wurde insgesamt noch einmal die fünffache Menge Königswasser durch einen Tropftrichter zugelassen. Nach 8 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, die erkaltete schwachgelbe Lösung von dem orangegelben Rückstand über Asbest filtriert, der Rückstand mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen, bis die Substanz begann kolloidal durchs Filter zu gehen. Dies trat ein, sobald die Hauptmenge der Salzsäure entfernt war. Durch zweimalige Auflösung in Alkohol und Ausfällen durch einen großen Überschuß von Wasser wurde die Substanz weiter gereinigt. Die Ausbeute betrug 7,8 g eines gelben, amorphen Pulvers mit einem Chlorgehalt von 36,26%. Durch weitere 8stündige Erhitzung wurden 5,4 g des gelben Produkts mit 36,16% Cl erhalten, nach 24 Stunden 3,1 g mit 36,30% Cl, nach 32 Stunden 1,1 g mit 36,84% Cl. Nach 40 Stunden blieb kein Rückstand mehr. Durch kürzere Erhitzung als 8 Stunden wurden ähnliche Produkte mit geringerem, aber stets verschiedenem Chlorgehalt gefunden, die nur wenig löslich in Äther waren. Je länger die Erhitzung dauerte, desto mehr wurden die Produkte ätherlöslich, jedoch ohne Zunahme des Chlorgehalts. Auch hier ist also die Löslichkeit als eine

Folge des oxydativen Abbaues aufzufassen. Der Stickstoffgehalt dieser Produkte war nie höher als 0,9%. Die Elementaranalyse des durch achtstündiges Kochen erhaltenen Produktes ergab:

I. 0,1240 g Einwage gaben 0,1743 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.
II. 0,1468 g „ „ 0,2066 g CO_2 „ 0,0320 g H_2O.
Gef.: C 38,35 38,39%. H 2,45 2,44%.

Im übrigen zeigten diese Produkte ganz ähnliches Verhalten wie die durch Einwirkung von Chlorgas auf Lignin erhaltenen. Durch Erhitzen im Vakuum konnten in mehreren Fällen geringe Mengen eines Destillats in Form brauner Tröpfchen gewonnen werden. Einmal gelang es sogar, einige hellgelbe Krystallnadeln in dem Kühler zu beobachten, durch den der Äther aus einem Äther-Ligroingemisch abdestilliert worden war, das Chlorligninprodukte in kolloidaler Lösung enthielt. Die gelbe Farbe, der intensive Chinongeruch, Sublimierbarkeit, Gelbfärbung von Wolle und Blaufärbung mit Dimethylanilin ließen auf Chlorchinon schließen. Es handelte sich offenbar um ein Gemisch verschiedener Chlorchinone, denn die Schmelzpunkte lagen ganz unscharf zwischen 90° und 120°. Eine Trennung, die bei Chlorchinonen an sich schon Schwierigkeiten bietet, konnte in Anbetracht der geringen Ausbeuten — es handelte sich immer um weniger als 1% des Ausgangsmaterials — nicht vorgenommen werden. Das ursprüngliche schwachgelbe Filtrat, welches die wasserlöslichen Produkte enthalten sollte, wurde mehrfach mit Äther extrahiert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und destilliert; dabei konnten nur Spuren eines acroleinartig riechenden gelben Produktes erhalten werden. Mit Chlorcalcium konnten in der ammoniakalisch gemachten Lösung nur geringe Mengen Oxalsäure nachgewiesen werden. Auch hier war also völlige Zerstörung eingetreten, ohne daß dabei Zwischenprodukte gefunden werden konnten.

Einwirkung von Chloratgemisch

Nachdem einmal das Auftreten von Chlorchinonen erwiesen war, wurden die üblichen Methoden zu ihrer Gewinnung aus den Naturprodukten auf Lignin angewendet.

Es wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure[1]) erhitzt, teilweise unter Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Salzsäure, sowie mit Braunstein–Kochsalz–Schwefelsäuregemisch.[2])

Überraschenderweise konnte mit diesen mehrfach variierten Methoden keine Spur von Chlorchinonen gewonnen werden, vermutlich wegen der zu starken Oxydation. Es entstanden je nach Einwirkungszeit zunächst orange, dann hellgelbe Produkte in geringer Ausbeute unter völliger Zerstörung der Hauptmenge. Die gelben Produkte verhielten sich gegenüber Lösungsmitteln einheitlich und lösten sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther mit gelber, in Pyridin und Aminen brauner Farbe unter Salzbildung. Nur 1% einer farblosen, gelatinösen Substanz blieb als völlig unlöslich zurück. Der Chlorgehalt war jedesmal ein anderer und schwankte zwischen 31 und 59%. Diese Produkte neigten noch mehr dazu, sich kolloidal in Wasser zu lösen, als die früher erhaltenen, denen sie im übrigen ganz ähnlich waren. Sie reduzierten ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Einwirkung von Brom

3 g Lignin wurden in einer gesättigten, wäßrigen Bromlösung suspendiert und einen Tag lang stehen gelassen. Das dunkelbraune, unter dem Mikroskop noch die Struktur des ursprünglichen Holzmehls zeigenden Bromierungsprodukt wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Reaktion auf Bromwasserstoff nicht mehr schwächer wurde. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure wurde zur Entfernung von adsorbiertem Brom mit Petroläther im Bessonkölbchen extrahiert. Das so erhaltene Produkt, 3,8 g, konnte nicht ohne Zersetzung in Lösung gebracht werden und wurde beim Erwärmen unter Schwärzung zersetzt. Mit kaltem Wasser spaltete es allmählich, mit heißem momentan Bromwasserstoff ab. Durch Erhitzen mit einem großen Überschuß von Wasser wurde immer das gleiche Produkt mit 21,00% Brom erhalten, das dann bei weiterem Kochen mit Wasser keinen Bromwasserstoff mehr abspaltete. Dasselbe Produkt wurde auch in Eis-

[1]) Ann. Chem. **263**, 23 (1891).
[2]) Ann. Chem. **69**, 302 (1849).

essig und Tetrachlorkohlenstofflösung erhalten, ebenso bei 0° im Dunkeln und in der Schüttelmaschine. Die bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung in der Kälte im Dunkeln erhaltene Bromwasserstoffmenge war dem aufgenommenen Brom äquivalent. Selbst durch sechstägiges Schütteln mit Bromwasser in großem Überschuß konnte keine weitere Bromaufnahme erzielt werden. Die Einwirkung von Brom in Eisessiglösung bei höherer Temperatur führte zu braunen Schmieren mit wechselndem Bromgehalt (von 41% bis 43% Brom).

Diskussion der Ergebnisse der Halogenierung

Die Einwirkung der Halogene auf Lignin ist deswegen so eingehend untersucht worden, weil einerseits nach den Angaben in der Literatur erwartet wurde, daß dieser Weg zu krystallinen Abbauprodukten führen würde, und andererseits, weil dies der einzige Weg ist, das isolierte Willstätter-Lignin in der Kälte in lösliche Produkte zu überführen. Die Ausbeute an krystallinen Körpern erwies sich als sehr gering; immerhin konnte sie als Hinweis auf die aromatische Natur des Lignins angesehen werden. Die Annahme aber, daß eine an sich so einfache Operation, wie die Halogenierung in der Kälte auch zu einfachen Produkten führen würde, erwies sich als unberechtigt. Besonders deutlich geht das auch aus einem Vergleich der Resultate der Elementaranalysen des Lignins und dessen Halogenierungsprodukten hervor. Wenn nämlich die letzteren einfache Spaltprodukte des Lignins wären, müßten diese Resultate in Beziehung zu bringen sein; das ist jedoch auf keine Weise möglich. Unter Beachtung der im Lauf der Arbeit gewonnenen Resultate erscheint dieses zunächst rätselhafte Verhalten verständlich. Es treten eben außer Substitution, oxydativer und hydrolytischer Spaltung sehr komplizierte Kondensationen dieser Spaltprodukte ein, wie das bei den höhermolekularen Phenolen auch sonst bekannt ist; Reaktionen, über deren Verlauf im einzelnen noch sehr wenig Sicheres bekannt ist. Umgekehrt kann man aber mit einer gewissen Berechtigung auch aus dem eigentümlichen Verhalten des Lignins bei der Halogenierung den Schluß ziehen, daß es im wesentlichen phenolischer, also aromatischer Natur sein muß.

Trockene Destillation des Willstätter-Lignins im Vakuum

10 g bei 90° im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknetes Lignin wurden in eine starkwandige Retorte gegeben, in deren Tubus ein Thermometer mittels Gummistopfen luftdicht eingesetzt war. Das mit dem Retortenhals verbundene Saugglas, welches als Vorlage diente, war vollständig von einer Eis–Kochsalzmischung umgeben. Zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe waren drei Waschflaschen eingeschaltet, die in mit Eis gekühlten Gefäßen standen. Die erste enthielt Wasser zur Absorption flüchtiger, wasserlöslicher Destillationsprodukte, die zweite doppelt normale Natronlauge und die dritte konzentrierte Schwefelsäure. Dann folgte als Sicherheitsgefäß eine Woulffsche Flasche mit Manometer und Glashähnen am Zu- und Ableitungsrohr. Um ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten verhindern zu können, waren die Druckschläuche zwischen den Waschflaschen und der Vorlage mit Quetschhähnen versehen. Die Erhitzung der Retorte wurde in einem Sandbad vorgenommen, in welches ein Thermometer eingesetzt war. Die Beobachtungsergebnisse über den Verlauf der trockenen Destillation im Vakuum wurden in folgende Tabelle eingetragen:

Zeit	Druck mm	Temperatur außen	Temperatur innen	Beobachtungen
7^{30}	12	64°	25°	Farblose Tropfen von Schwefelwasser im Retortenhals
8	12	107	61	
8^{30}	12	159	102	Wenige hellrote Tröpfchen
9	12	191	129	
9^{30}	12	223	170	Zähe hellgelbe Tröpfchen
10	14	258	205	„ hellbraune „
10^{30}	17	291	243	
11	20	328	276	Lebhafteres Übergehen brauner Tropfen
11^{30}	15	360	307	
12	12	360	341	
12^{30}	12	360	370	Verlangsamung d. Destillation
1	12	360	370	Aufhören der Destillation

Da unter den vorliegenden Versuchsbedingungen das entwickelte Gas nicht aufgefangen werden konnte, wurde die Gasentwicklung nach der Geschwindigkeit der Gasblasen in den Waschflaschen beurteilt, sie nahm mit steigender Temperatur

immer mehr zu, bis sie über 200° zeitweilig so stürmisch wurde, daß der Druck etwas anstieg. Über 300° war sie wieder etwas langsamer, blieb aber bis zum Schluß verhältnismäßig lebhaft. Der Retorteninhalt schien bis 150° unverändert; mit der Temperaturerhöhung wurde er immer dunkler und machte über 230° den Eindruck völlig verkohlter organischer Substanz. Nach Beendigung der Reaktion befanden sich im oberen kälteren Teil und im Hals der Retorte kleine braune Tröpfchen und in der Vorlage ein großer dunkelbrauner Tropfen, darüber eine dünne Schicht bräunlichen Schwelwassers. In der ersten und zweiten Waschflasche war keine sichtbare Veränderung eingetreten, die konzentrierte Schwefelsäure der dritten begann sich bald nach der Destillation zu bräunen und war am Ende tief schwarzbraun gefärbt. Bei Temperaturen über 370° — der Destillationsrückstand wurde dafür in ein schwer schmelzbares Rohr übergeführt — entstanden nur noch gasförmige Produkte. Die Reaktion war also, soweit sie kondensierbare Produkte lieferte, bereits bei einer Temperatur bis 370° völlig zu Ende. Nach Abkühlung und Aufhebung des Vakuums wurde die Apparatur auseinandergenommen. Dabei trat starker Kreosotgeruch auf, besonders aber der charakteristisch stechende Geruch nach Formaldehyd.

Untersuchung der Destillationsprodukte

Der Rückstand von Ligninkohle in der Retorte betrug 4 g, also 40% des angewandten Lignins, das gesamte Destillat 1,6 g = 16%. Es bestand in der Hauptsache aus Teer 1 g = 10% und 0,6 g = 6% Schwelwasser. Das Schwelwasser enthielt Salzsäure, welche bei der Isolierung des Lignins von diesem chemisch gebunden worden war. Sie wurde durch Fällen mit Silbernitrat entfernt. Von Fettsäuren konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden; sie ist ein Produkt weitgehender Zersetzung, da das verwendete Lignin keine durch Hydrolyse entfernbaren Acetylgruppen mehr besaß. Der Teer war leicht löslich in Äther, Alkohol und Alkali, fast unlöslich in Wasser und roch nach Waschen mit Wasser, das die brenzligen Geruchstoffe weglöste, angenehm aromatisch nach Eugenol. Mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung entstand Blaugrünfärbung, mit Bromwasser ein brauner Niederschlag und mit

Millons Reagens Rotfärbung. Nach Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung trat der Geruch nach Vanillin auf. Es lag also ein typisches Holzteerkreosot mit den für diesen charakteristischen Phenolen vor. Das Wasser in der ersten Waschflasche reagierte neutral, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung und färbte fuchsinschweflige Säure und alkalische Resorcinlösung rot. Diese Reaktionen beweisen die auch durch den Geruch feststellbare Anwesenheit von Formaldehyd. Die Natronlauge der zweiten Waschflasche wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei außer schwacher CO_2-Entwicklung ein sehr geringer brauner Niederschlag entstand. Aus der konzentrierten Schwefelsäure der dritten Waschflasche wurde nach dem Ausgießen auf Eis und Ausäthern eine Spur eines nicht weiter untersuchten braunen Harzes von stechendem, acroleinartigem Geruch isoliert.

Die trockene Destillation des Lignins im Hochvakuum

In eine 200 ccm fassende, starkwandige tubulierte Retorte mit eingesetztem Thermometer wurden 80 g völlig trockenes Lignin gegeben. Der Hals der Retorte war in ein Saugglas luftdicht eingesetzt, das in einem mit einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure beschickten Weinholdschen Gefäß steckte. An das Saugrohr schloß sich eine Waschflasche mit Phosphorpentoxyd, ein U-Rohr mit Natronkalk, eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich eine Quecksilberluftpumpe (Desaga) mit Manometer, welche durch eine Sicherheitsflasche mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Die Erhitzung der Retorte wurde in einem Sandbad vorgenommen, das sich zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur samt Retorte in einem unten offenen Asbestkasten befand. Nachdem ein Vakuum von 1 mm erreicht war, wurde mit der Erhitzung begonnen, wobei sich sehr bald zeigte, daß die Temperatur nur sehr allmählich gesteigert werden durfte, um das anfängliche Vakuum zu erhalten. So wurde während 9 Stunden, bei dauernder sorgfältiger Überwachung der Temperatur und des Manometerstandes, eine Retortentemperatur von 240° erreicht. Oberhalb 240° erwies es sich wegen zu starker Gasentwicklung als unmöglich, die Quecksilberpumpe weiter zu verwenden, weshalb der Versuch zu-

nächst abgebrochen wurde. Da eine stärker wirkende Saugpumpe nicht zur Verfügung stand, wurde der Versuch wie im vorigen Abschnitt bei dem Vakuum einer gutwirkenden Wasserstrahlpumpe fortgesetzt, was weitere 5 Stunden dauerte. Der Verlauf der Destillation im Hochvakuum war in keinem wesentlichen Punkte von dem bei gewöhnlichem Vakuum verschieden. Bei 162° begannen auch hier braune Tröpfchen überzugehen, und bei 240° wurde die Destillation lebhafter. Der Verlauf der Destillation bei 12 mm Druck war von 240—370° der gleiche, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Das Destillat bestand aus fast farblosem Schwelwasser, das in der Kältemischung erstarrt war, und aus durchscheinendem Teer von rotbrauner Farbe. Der Retortenrückstand war völlig verkohlt. Beim Auseinandernehmen der Apparatur trat starker Formaldehyd- und Kreosotgeruch auf, das Phosphorpentoxyd war zerlaufen und die konzentrierte Schwefelsäure schwarzbraun gefärbt. Das Gesamtdestillat wog 9,5 g = 11,8% des angewandten Lignins.

Das Schwelwasser, 2 g = 2,5%, wurde vom Teer abgegossen, der Teer mehrfach mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Schwelwasser vereinigt. Aus der geringen Menge des Wassers geht hervor, daß sein größter Teil vom Phosphorpentoxyd absorbiert wurde. Es enthielt wiederum etwas Salzsäure. Die Hauptmenge wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und aus einem kleinen Kölbchen ungefähr zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat gab die Aldehydreaktionen; die Gegenwart von Formaldehyd wurde durch die Bildung von Hexamethylentetramin erwiesen. Beim Erhitzen des Destillats mit konzentrierter Schwefelsäure und Salicylsäure trat der charakteristische Geruch nach Salicylsäuremethylester auf, was für die Gegenwart von Methylalkohol spricht. Der negative Ausfall der Jodoformreaktion zeigte die Abwesenheit von Äthylalkohol, Aceton und Acetaldehyd an. Essigsäure wurde in der üblichen Weise nachgewiesen, Ameisensäure durch die Reduktion von Sublimat. Phenole konnten im Schwelwasser nicht aufgefunden werden.

Das teerige Destillat im Gewicht von 7,5 g = 9,3% des angewandten Lignins wurde in Äther gelöst. Zur Abtrennung von Säuren wurde die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat-

lösung mehrfach ausgeschüttelt, die gelbe Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die gelbe ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und abdestilliert. Den Rückstand bildeten einige Tröpfchen braunen, nicht krystallisierenden Öls mit acroleinartigem Geruch von 0,01 g, das nicht näher untersucht werden konnte. Um der mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelten ätherischen Lösung die Phenole zu entziehen, wurde sie mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die rotbraune alkalische Phenollösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf destilliert. Dabei zeigte sich, daß bei weitem die Hauptmenge der Phenole nicht mit Wasserdampf flüchtig war. Die Extraktion des Destillats mit Äther ergab 0,15 g eines hellbraunen, fast farblosen Öles, das nach einigem Stehen an der Luft den Kreosotgeruch verlor und rein und intensiv nach Nelkenöl roch. Es erstarrte im Kochsalz–Kältegemisch unter Entfärbung und begann bei 260° unter bedeutender Farbvertiefung, die wahrscheinlich von teilweiser Zersetzung herrührte, zu sieden. Es war leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien, fast unlöslich in Wasser, gab mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung und wurde bei längerem Stehen blaustichig. Diese Reaktionen sowie das sonstige Verhalten lassen auf Eugenol und Homologe, die wahrscheinlich in geringer Menge dabei sind, schließen. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen, durch teilweise Verharzung schwarzgefärbten Phenole konnten durch Lösungsmittel nicht weiter getrennt werden. Sie waren fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung trat dunkelgrüne, nach Wasserzusatz braune Färbung auf. Mit Bromwasser entstand ein brauner Niederschlag. Die grüne Lösung in Bromkalilauge wurde durch Erhitzen rot. Diese Reaktionen sind typisch für Holzteerkreosot, der bekanntlich fast ausschließlich aus Guajakol und Homologen besteht.

Kalischmelze des Lignins

Die Ausführung der zahlreichen Schmelzen war im allgemeinen folgende: 3 g Lignin wurden bei etwa 100° in eine Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 9 ccm Wasser eingetragen,

die sich in einer geräumigen Silberschale befand. Die Masse wurde mit einem Silberspatel gut durchgerührt, wobei unter Braunfärbung und Aufschäumen heftige Reaktion stattfand. Unter häufigem Umrühren wurde die Temperatur bis auf 220° gesteigert, dabei färbte sich die Schmelze allmählich dunkler. Die Schmelze wurde durch Verdunsten des Wassers bald fest. Um sie während der 45 Minuten dauernden Reaktion flüssig zu erhalten, erwies es sich als nötig, noch zweimal je 9 g Kaliumhydroxyd in 9 ccm Wasser zuzugeben. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das an einem Stativ befestigt, an einer mit Paraffin gefüllten Stahlhülse steckte und mitten im Schmelztiegel stand. Während der Schmelze wurde ein eigentümlicher, nicht unangenehmer Geruch wahrgenommen. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß sich eine Probe klar in Wasser löste und eine angesäuerte filtrierte Probe keine weitere Zunahme der blaugrünen Färbung mit Ferrichlorid zeigte. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit etwa 30prozent. Schwefelsäure angesäuert, wobei der beim Verschmelzen von Naturprodukten häufig beobachtete Geruch nach Fäkalien auftrat, der von der Zersetzung von Spuren von Proteinsubstanzen herrührt. Die farblose saure Lösung mit einem voluminösen braunen Niederschlag wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte, dann wurde das Destillat mit Äther extrahiert, nachdem es vorher mit Natriumbicarbonat neutralisiert worden war. Aus der ätherischen Lösung wurden geringe Mengen eines harzartigen braunen Produktes gewonnen, das durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit Bromwasser in gelborangene Flocken, Filtrieren, Auskochen mit Alkohol und Fällen mit Wasser 0,05 g = 1,66% Tribromphenol (Schmp. 81°) lieferte. Die wäßrige Lösung mit den Natriumsalzen wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Mittels ihrer Äthylester wurden Essigsäure und Buttersäure identifiziert.

Der im Kolben verbliebene Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne abgedampft. Die gepulverte Masse wurde wieder mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Die schwarze,

langsam durchs Filter laufende Lösung wurde abdestilliert und der schwarze Rückstand mit Wasser ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Dabei blieb 0,7 g dunkler Rückstand, zur Hauptsache aus alkohollöslicher Ligninsäure bestehend, mit geringen harzigen Beimengungen. Die braune wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurden 0,12 g = 4% braunes, zähes Öl erhalten, aus dem sich nach längerem Stehen farblose Krystallblättchen abschieden. Durch Lösungsmittel, sowie durch Auskochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung konnte das anhaftende Öl nicht entfernt werden. Reine Krystalle konnten nur so erhalten werden, daß die wäßrige Lösung mit Bleiacetat gefällt, die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, das Filtrat eingeengt und mit Äther extrahiert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde ein hellgelbes Öl gewonnen, das bald zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrte. Nach wiederholter Reinigung hatten die Krystalle den Schmp. 199°, der wie auch das sonstige Verhalten, z. B. Blaugrünfärbung mit Ferrichlorid und Farbumschag nach Rot bei Zusatz von Natriumcarbonat, mit Sicherheit auf Protocatechusäure deutete. Eine andere Phenolcarbonsäure wurde nicht gefunden. Durch Auflösen der mit absolutem Alkohol extrahierten Kaliumsalze der eingedampften Schmelze konnten 0,5 g alkoholunlösliche Ligninsäuren gewonnen werden.

Fast auf die gleiche Art sind alle Kalischmelzen ausgeführt worden. Es ergab sich, daß die günstigste Temperatur bei 215° liegt. Unter 200° wurden selbst bei sehr langer Dauer der Schmelze nur Spuren von Protocatechusäure erhalten, über 215° trat schon starke Verkohlung auf, über 250° wurden die Ausbeuten bedeutend geringer und bei 300° trat völlige Verbrennung ein. Als günstigste Zeit für die Dauer der Schmelze ergab sich $^3/_4$—$1^1/_2$ Stunden, bei längerer Dauer gingen die Ausbeuten zurück. Aus den Rückständen der bei mäßiger Temperatur und Dauer ausgeführten Kalischmelzen konnten immer fast die gleichen Ausbeuten an Protocatechusäure gewonnen werden, aus den Rückständen der unter energischen Bedingungen ausgeführten Schmelzen dagegen nur Spuren. Die wichtigsten Ergebnisse sind die in die folgende Tabelle eingetragenen:

Nr.	Dauer in Std.	Temp. in °	Material	Protocatechusäure	Sonstige Resultate
1	5	180	Lignin	—	98% Ligninsäure
2	3/4	200	„	3 %	Spur Oxalsäure
3	3/4	210	„	3 „	Essigsäure
4	3/4	220	„	3 „	Buttersäure
5	1 1/2	250	„	3 „	Phenol
6	3	270	„	2 „	—
7	3	290	„	—	CO_2, Oxalsäure
8	3	300	„	—	„
9	3/4	215	Rückstand	2 %	—
10	3/4	215	von 1	Spur	—

Kalischmelze unter Zusatz von Zinkstaub

3 g Lignin, gut gemischt mit 9 g Zinkstaub, wurden in eine emaillierte Eisenschale mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter Rühren eingetragen. Dabei trat heftige Reaktion ein und auch weiterhin mußte lebhaft gerührt werden, um ein Überschäumen zu vermeiden. Die Temperatur wurde allmählich bis auf 250° gesteigert und bis zum Schluß auf dieser Höhe gehalten. Um die Schmelze flüssig zu erhalten, wurden noch zweimal je 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser zugegeben, außerdem nach und nach noch 3 g Zinkstaub. Die Schmelze blieb unter diesen Bedingungen bis zum Schluß braun, ohne eine Spur von Verkohlung aufzuweisen. Nach 1 1/2 Stunden, nachdem die entnommenen Proben keine Zunahme der Blaugrünfärbung mit Ferrichlorid mehr zeigten, wurde das Schmelzen unterbrochen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Wasserdampfdestillation konnte kein Phenol isoliert werden; nur geringe Mengen Fettsäure, und zwar vorwiegend Buttersäure. Der Destillationsrückstand wurde mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbad eingedampft und im Trockenschrank völlig getrocknet. Der wieder etwas angesäuerte gepulverte Rückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahiert. Die schwarze, schwer filtrierbare Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit Wasser mehrfach ausgekocht. Dabei ging ein Teil mit brauner Farbe in Lösung, aus der sich beim Erkalten voluminöse braune Flocken abschieden; zurück blieben 0,77 g = 25 % harzige Substanz. Der ätherische

Extrakt der wäßrigen Lösung hinterließ 1 g = 33 % einer braunen, zähen Masse, aus der sich nach einiger Zeit reichliche Mengen farbloser Krystalle abschieden. Es gelang auch in diesem Falle nur über das Bleisalz reine Krystalle zu gewinnen. So wurde ein gelbliches Öl, 0,45 g = 15 %, gewonnen, das bald zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrte. Die restlichen 18 % des ursprünglich erhaltenen Körpers konnten trotz zahlreicher Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ihr der Protocatechusäure ähnliches Verhalten läßt auf Gerbsäuren der Catechinreihe schließen. Die Krystalle schmolzen zunächst unscharf bei 184°. Nach Kochen mit Tierkohle, mehrfachem Umkrystallisieren und Auskochen mit Benzol schmolzen sie scharf bei 199°. Daß Protocatechusäure vorlag, bestätigten die Reaktionen und Elementaranalyse.

I. 0,1372 g Einwage gaben 0,2735 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.
II. 0,1123 g „ „ 0,2243 g CO_2 „ 0,0397 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	54,53	54,40	54,49 %
H	3,93	3,94	3,96 „

Für diese Ausführung der Kalischmelzen wurde als beste Temperatur 250° ermittelt, wie auch die folgende Tabelle zeigt. Verkohlung trat hier erst bei 300° ein.

Nr.	Dauer in Stdn.	Temp. in °	Material	Protocatechusäure
1		200		7 %
2		250		12 „
3	1½	250	Lignin	15 „
4		300		5 „
5		250	Rückstand von 2	—

Aus den Rückständen konnte unter diesen Bedingungen keine Protocatechusäure mehr erhalten werden.

Zusammenfassung

1. Für die Aufklärung der Konstitution des Lignins wäre es von wesentlicher Bedeutung, wenn es gelänge, das Lignin mit indifferenten Stoffen, also rein physikalisch zu lösen und so von der Cellulose und anderen Stoffen zu trennen. Die

Versuche, die wir zu diesem Zwecke mit einer Reihe von Lösungsmitteln, die bisher noch nicht angewendet waren, anstellten, verliefen resultatlos.

2. Die Methode von Willstätter und Zechmeister liefert in guter Ausbeute ein Ligninprodukt, dessen Verhalten in der vorliegenden Arbeit studiert wurde.

3. Typische Reaktionen für Willstätter-Lignin sind die von Klason mit konzentrierter Schwefelsäure, von Cross mit Chlorgas sowie mit Ferrichlorid und Ferricyanid, und von Mäule mit Permanganat, Salzsäure und Ammoniak.

4. Die Schwarzfärbung mit starker Salzsäure wurde ebenso wie die Klasonsche Reaktion als Oxoniumsalzbildung erkannt.

5. Die Halogenierung des Willstätter-Lignins ist zur Konstitutionsermittlung ungeeignet, da sie zu Körpern führt, die zwar löslich sind, aber keine einfachen Derivate, sondern Produkte von komplizierten Reaktionen darstellen.

6. Bei genauer Einhaltung von Versuchsbedingungen konnte durch Einwirkung von Chlorgas ein Produkt mit 38,22 % Cl erhalten werden. Auch ein Zwischenprodukt mit 32,80 % Cl erwies sich als einheitlich, wie wenigstens die fraktionierte Fällung zeigte.

7. Brom in verschiedenen Lösungsmitteln lieferte ein Bromderivat mit 30,60 % Br; dieser Bromgehalt ist äquivalent der dabei entstehenden Menge Bromwasserstoff. Zugleich fanden aber so weitgehende Veränderungen der Grundsubstanz statt, daß auch diese Reaktion keine Rückschlüsse auf die Konstitution des Lignins zu ziehen gestattete.

8. Die von Cross und Bevan aus Jute isolierten Chlorchinone, nach denen man seither vergeblich gesucht hatte konnten, wenn auch in geringer Menge, festgestellt werden, während „Mairogallol“ und „Leukogallol“ nicht gefunden werden konnten.

9. Bei der trockenen Destillation des Lignins im Vakuum und im Hochvakuum konnten 9 % Teer, aus höheren Phenolen bestehend, gewonnen werden. Damit ist die aromatische Natur des Lignins einwandfrei erwiesen, da das Ausgangsmaterial Verunreinigungen aromatischer Natur nur in ganz geringen Spuren enthält und aliphatische Körper unter diesen Bedingungen keine Phenole liefern. Aus diesem typischen Holz-

teerkreosot konnte Eugenol mit ziemlicher Sicherheit isoliert werden.

10. Bei der Kalischmelze des Lignins konnten zunächst nur 3% Protocatechusäure gewonnen werden, da diese durch das schmelzende Kali annähernd ebenso schnell wieder zerstört wird, wie sie sich bildet. Durch Zusatz von Zinkstaub konnte die Ausbeute bis auf 15% Protocatechusäure gebracht werden. Hierdurch wurde ein weiterer Beweis für die aromatische Natur des Lignins erbracht, denn gerade die Tatsache, daß aus dem reinen, nach Willstätter isolierten Lignin durch Kalischmelze bisher keine aromatischen Produkte gewonnen werden konnten, wurde als Beweis gegen die Auffassung des Lignins als aromatischen Körper betrachtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen IX)[1]

Von **W. Dilthey, Leonie Neuhaus** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 18. Juli 1929)

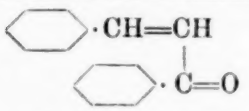
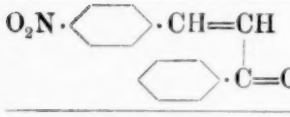
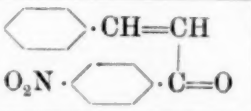
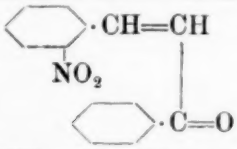
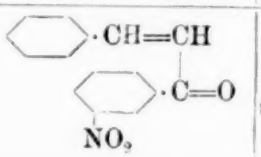
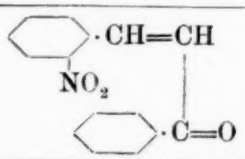
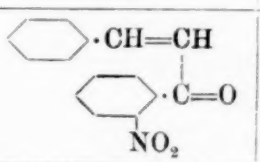
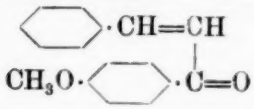
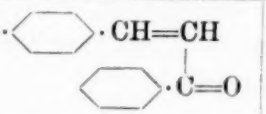
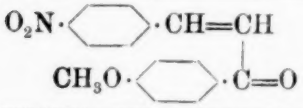
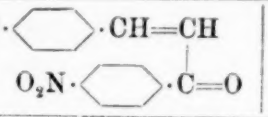
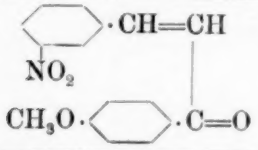
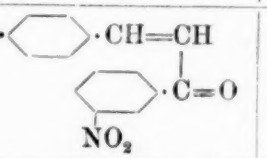
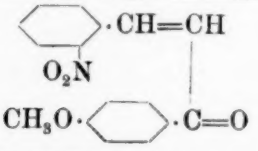
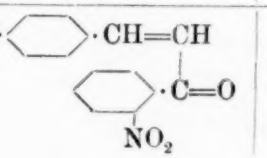
Es darf im allgemeinen als feststehend angenommen werden, daß eine Nitrogruppe, wenn sie sich in positiven Farbsalzionen befindet, auf die Halochromie entweder gar keine sichtbare oder, und zwar meistens, eine entschieden hypsochrome Wirkung ausübt. Dies ist auch bei Chalkonen der Fall, bei denen, wie Paul Pfeiffer gezeigt hat[2]), eine in der Aldehydkomponente vorhandene Nitrogruppe in o- und m-Stellung eine deutlich wahrnehmbare, hypsochrome Wirkung zeigt, während in p-Stellung für das Auge kaum ein Einfluß bemerkbar ist. Um so mehr muß es überraschen, daß diese Regel dann durchbrochen wird und sich in ihr Gegenteil verkehrt, wenn die Nitrogruppe sich in der Ketonkomponente des Chalkons befindet. Wie die folgende Tabelle, in welcher die nicht nitrierten Chalkone zu Vergleichszwecken vorangestellt sind, zeigt, ist die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe in der p-Stellung (4′-Stellung) des Chalkons am stärksten, dann folgt die m-Stellung, am schwächsten wirkt sie in der o-Stellung.

Über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung — sie ist nicht auf die Nitrogruppe beschränkt, sondern zeigt sich, wenn auch in schwächerem Maße, auch bei in der Ketonseite halogen-substituierten Chalkonen — kann vorläufig nicht viel ausgesagt werden. Man erinnert sich jedoch in diesem Zusammenhang an die Tatache, daß die beiden p-Stellungen im Chalkonmolekül optisch nicht gleichwertig sind. Eine Methoxygruppe z. B. übt in der 4-Stellung (also in der Al-

[1]) VIII. Mitteilung, Ber. **62**, 2078 (1929).

[2]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 76.

Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons und p-Methoxychalkons

NO_2 in der Aldehydseite		NO_2 in der Ketonseite	
Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
	grünstichig gelb		
	schwach [1]) grünlich gelb		gelb-orange
	sehr schwach strohgelb		orange-stichig gelb
	sehr schwach [2]) grünlich-gelb		blaß-gelb [4])
	orangestichig gelb [3])		orange
	orangestichig gelb [3])		rot
	orangestichig gelb [3])		orange-stichig rot
	goldgelb [3])		rotstichig [5]) orange

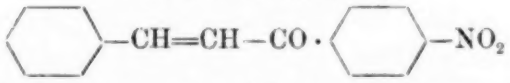
[1]) Gegenüber dem unsubstituierten Chalkon entschieden aufgehellt und farbschwächer.
[2]) Die Lösungsfarbe dunkelt nach und ist nach einiger Zeit tief braun.
[3]) Paul Pfeiffer, Organische Molekularverb., 2. Aufl., S. 76.
[4]) Wie Chalkon, nur farbschwächer, wird mit der Zeit dunkler.
[5]) Dunkelt stark nach.

dehydseite) eine stärkere bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe aus, als in der Ketonseite (vgl. Tabelle).[1]) Man darf demnach den Schluß ziehen, daß eine positivierende Gruppe hauptsächlich in der Aldehydkomponente, eine negativierende in der Ketonkomponente des Chalkons bathochrom wirkt. Ist dies richig, dann geht die Ursache der Erscheinung vermutlich auf einen intramolekularen Dipol zurück, der in jedem Chalkon mehr oder weniger vorhanden ist und der seine positive Seite in dem Aldehyd-, die negative in dem Ketonrest hat.[2])

Auf einem derartigen mehr oder weniger ausgeprägten Dipol beruhen wohl die mehr oder weniger hervortretenden Eigenfarben der Chalkone, die vom ganz blassen Strohgelb bis satten Orangegelb alle Übergänge zeigen. So ist z. B. die Eigenfarbe des 4-Methoxy-4′-nitro-chalkons tiefgelb, die des isomeren 4-Nitro-4′-methoxy-chalkons nur blaßgelb — in erstgenanntem wird der Dipol durch die Substituenten verstärkt, in dem anderen nicht wesentlich oder in umgekehrtem Sinne beeinflußt. — Bei der Salzbildung bleibt nun dieser Dipol eigentümlicherweise nicht nur nicht erhalten, sondern verstärkt sich noch erheblich. Inwiefern dies Rückschlüsse zuläßt auf die Haftstelle des Säure-H-Atoms in den Salzen, oder inwieweit die beobachtete Erscheinung mit der Salzbeständigkeit (die Nitrogruppe wirkt in positiven Ionen meist basizitätsschwächend) zusammenhängt, kann erst an Hand größeren experimentellen Materials erörtert werden.

Versuchsergebnisse

4′-Nitrochalkon,



Die Kondensation von p-Nitroacetophenon, welches nach der Vorschrift von Perkin[3]) aus p-Nitrobenzoylessigester er-

[1]) P. Pfeiffer, a. a. O.

[2]) Eine Zusammenstellung derartiger Dipole bei Stilbenen und Azokörpern gaben W. Dilthey und R. Wizinger, dies. Journ. [2] **118**, 342 (1928).

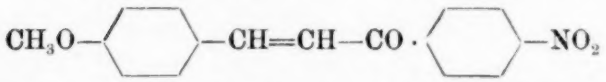
[3]) Soc. **49**, 442 (1886); siehe auch Engler und Ziehlke, Ber. **22**, 203 (1889), sowie Müller, Ann. Chem. **212**, 126 (1882).

halten wurde, mit Benzaldehyd erfolgte in Methylalkohol mit Natriummethylat. Das Nitrochalkon fiel sehr rasch aus und wurde aus Alkohol in schwach gelben derben Krystallen vom Schmp. 149—150° erhalten. Die Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure ist gelborange.

3,754 mg gaben 0,184 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	5,5	5,8 %

4-Methoxy-4′-nitro-chalkon,

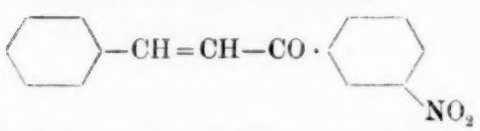


Auch hier erfolgte die Kondensation mit Anisaldehyd, wie bei der Benzaldehydverbindung angegeben. Das Chalkon krystallisiert aus Alkohol in intensiv gelben, feinen Nadeln, die bei 176—177° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

3,761 mg gaben 0,167 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
N	4,9	5,2 %

3′-Nitrochalkon,



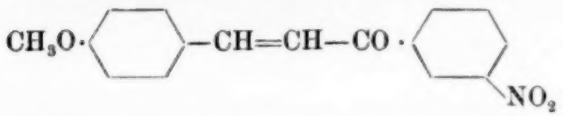
Die Kondensation von m-Nitroacetophenon[1]) mit Benzaldehyd wurde in methylalkoholischer Lösung durch frisch bereitetes Natriummethylat vorgenommen. Aus Alkohol fast weiße Krystalle. Schmp. 131°. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper orangestichig gelb.

0,139 g gaben 0,3625 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	71,1	71,15 %
H	4,4	4,65 „

[1]) Rupe, Braun u. v. Zembruski, Ber. **34**, 3522 (1901); W. Dilthey u. Bloß, dies. Journ. **101**, 209 (1921).

4-Methoxy-3′-nitro-chalkon,

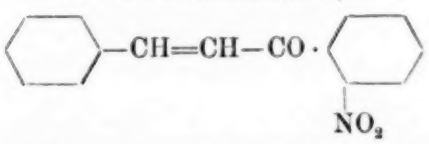


Aus m-Nitroacetophenon und Anisaldehyd in Methanol, wie oben, erhalten, bildet das Chalkon nach Umlösen aus Alkohol orange-gelbe Krystalle, die bei 171—172° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangestichig rot lösen.

0,1499 g gaben 6,9 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
N	4,94	5,3 %

2′-Nitrochalkon,

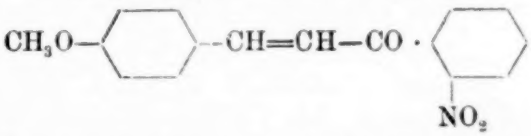


Die Kondensation von Benzaldehyd und o-Nitroacetophenon wurde in Methylalkohol bei Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat vorgenommen. Das Nitrochalkon krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.

0,10 g gaben 0,2607 g CO_2 und 0,0413 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	71,1	71,12 %
H	4,4	4,6 „

4-Methoxy-2′-nitro-chalkon,

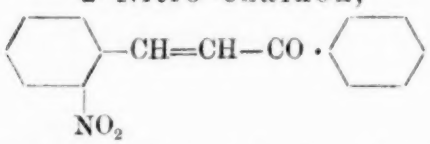


Aus o-Nitroacetophenon und Anisaldehyd entsprechend dem vorher beschriebenen dargestellt, bildet dieses Nitrochalkon auch nach dreimaligem Umlösen aus Methanol oder Ligroin braungelbe Krystalle, die bei 100° schmelzen. Der braune Ton erscheint oberflächlich, aber hartnäckig anhaftend. Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist rotstichig orange.

0,1202 g gaben 0,2988 g CO_2 und 0,0521 g H_2O.
0,1925 g „ 7,92 ccm N bei 17,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	67,9	67,8 %
H	4,6	4,8 „
N	4,9	4,9 „

2-Nitro-chalkon,



Dieses Chalkon erhält man, besser als nach der Sorgeschen Vorschrift[1]), wenn man die Kondensation anstatt mit wäßrigem Alkali mit wenig Natriummethylat vornimmt. Die feinen, fast farblosen Nadeln schmelzen bei 125° zu grüner Schmelze und geben mit konz. Schwefelsäure sehr schwach grünlich gelbe Halochromie, die beim Stehen in Braun übergeht. Eine grünrote Fluorescenz, die nach Sorge auftreten soll, konnte nicht beobachtet werden. Wenn bei längerem Stehen Fluorescenz auftreten sollte, so ist diese das Resultat von Reaktionen in der Schwefelsäure (Pyryleniumkondensation?).

0,141 g gaben 6,8 ccm N bei 23° und 764 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	5,5	5,6 %

[1]) Ber. **35**, 1067 (1902).

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht

Von **Hans Stobbe** und **Klara Bremer**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 29. Juli 1929)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung[1]) haben wir gezeigt, daß zahlreiche Chalkone vom Typus Ar.CH:CH.CO.Ar zu Truxin- oder Truxillketonen photopolymerisiert werden. So entstehen z. B. bei der Belichtung des einfachsten Chalkons, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, je nach den Versuchsbedingungen (Aggregatzustand, Wellenlänge des Lichtes usw.) drei wohlcharakterisierte Dimere A, B und C. A hat höchstwahrscheinlich die Formel I, B die Formel II.

I $C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5$ / $C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5$
1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-cyclobutan. — Truxinketon (1,4-Diketon)

II $C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5$ / $C_6H_5.CO.CH.CH.C_6H_5$
1,3-Diphenyl-2,4-dibenzoyl-cyclobutan. — Truxillketon (1,5-Diketon)

Aus dem p'-Methylchalkon, $C_6H_5CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, wurden sogar vier Photodimere A, B, C und D gewonnen, von denen zwei dem Truxinketontyp, die beiden anderen dem Truxillketontyp zugehören dürften. Von anderen substituierten Chalkonen ist bisher immer nur je ein Photodimeres isoliert worden.

Im Gegensatz zu den Chalkonen ist beispielsweise das feste Anti-chalkon-oxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOH).C_6H_5$, abgesehen von geringen Spaltungen, so lichtbeständig, daß bisher keine Photopolymerisate erhalten werden konnten.[2])

Bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf das gelblichgrüne Chalkon, $C_6H_5CH:CH.CO.C_6H_5$, gewannen Morris

[1]) Dies. Journ. **123**, 1 (1929).
[2]) Dies. Journ. **123**, 21 (1929).

Heilbron und Forsyth James Wilson[1]) zwei farblose isomere Semicarbazone, das in Alkohol schwerer lösliche α-Semicarbazon (Schmp. 168°) und das leichter lösliche γ-Semicarbazon (Schmp. 179—180°). Das krystalline α-Semicarbazon werde im Sonnenlicht nicht verändert. Das feste γ-Semicarbazon bilde dagegen im Lichte ein tief gelbes β-Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkt, das aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder das farblose γ-Semicarbazon liefere:

$$\gamma\text{-Semicarbazon (farblos)} \underset{\text{in Lösung}}{\overset{\text{Licht (fest)}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-Semicarbazon (gelb)}$$

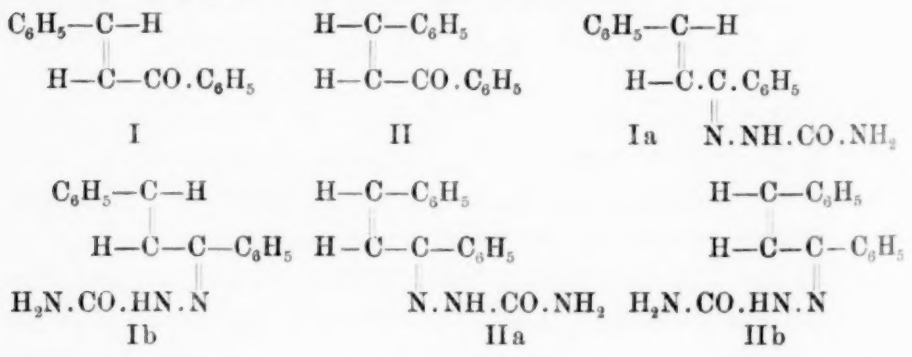
Mit alkoholischem Natriumäthylat bilden sowohl das α- wie das γ-Semicarbazon gelbe Lösungen, die beim Ansäuern wieder farblos werden und beim Einengen die ursprünglichen α- und γ-Semicarbazone auskrystallisieren lassen. Die gelbe alkoholisch-alkalische Lösung des α-Semicarbazons soll das gelbe δ-Semicarbazon, die gelbe Lösung des γ-Semicarbazons das sonst auf photochemischem Wege entstandene β-Semicarbazon enthalten.

$$\alpha\text{-Semicarbazon (farblos)} \underset{\text{Säuren}}{\overset{\text{Äthylat}}{\rightleftharpoons}} \delta\text{-Semicarbazon (gelb)}$$

und

$$\gamma\text{-Semicarbazon (farblos)} \underset{\text{Säuren}}{\overset{\text{Äthylat}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-Semicarbazon (gelb).}$$

Diese vier Semicarbazone seien nach Heilbron und Wilson stereoisomer im Sinne der Formeln Ia, Ib, IIa, IIb. — Ia und Ib sind abgeleitet von einem trans-Chalkon I; IIa und IIb dagegen von einem cis-Chalkon II.



[1]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 1482 (1912); **103**, 1504 (1913).

Dem lichtstabilen α-Semicarbazon wird — in Anlehnung an die Darlegungen von Forster und Zimmerli[1]) über die beiden stereoisomeren Campherchinone — die Formel Ib, dem δ-Semicarbazon die Formel Ia, dem lichtempfindlichen γ-Semicarbazon die Formel IIb und dem β-Semicarbazon die Formel IIa zugewiesen.

Um festzustellen, ob diese Semicarbazone außer der genannten Photoisomerisation auch noch eine Photopolymerisation erleiden, haben wir sie erneut hergestellt und für das α-Semicarbazon den Schmp. 163° und für das γ-Semicarbazon den Schmp. 178—180° normiert. Bei den mehrfach abgeänderten Belichtungsversuchen offenbarten die Semicarbazone die gleiche Abneigung zur Polymerisation[2]), wie das Antichalkon-oxim.

Bezüglich der anderen photochemischen Erscheinungen haben wir den Angaben der beiden Forscher noch einiges hinzuzufügen. Das α-Semicarbazon erfährt bei längerer Bestrahlung an der Sonne oder an der Quarzquecksilberlampe eine schwache Gelbfärbung (Maximalfärbung nach etwa 15 Minuten). Im diffusen Tageslicht beginnt dieser Farbwechsel erst nach Verlauf von mehreren Wochen, ohne daß die Maximalfärbung hierbei erreicht wird. In absoluter Dunkelheit ist diese α-Form jahrelang beständig. Im Gegensatz hierzu werden die eben erst von der Mutterlauge befreiten Krystalle des γ-Semicarbazons im diffusen Tageslichte sofort citronengelb. In absoluter Dunkelheit bleibt aber auch diese γ-Form jahrelang farblos. — Sowohl die citronengelb gewordenen Krystalle der γ-Form, wie auch die gelblich gewordenen Krystalle der α-Form bilden beim Eintragen in Alkohol oder Chloroform farblose Lösungen, aus denen beim Einengen in absoluter Dunkelheit die farblosen, im Lichte wieder gelb werdenden Formen auskrystallisieren.

Außer mit alkoholischem Natriumäthylat oder Methylat liefern die Semicarbazone mit wäßriger Natronlauge und mit Piperidin gelbe Lösungen, von denen (gleiche Konzentrationen vorausgesetzt) die des α-Isomeren wesentlich dunkler sind als

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **97**, (II), 2156 (1910).

[2]) Vgl. dies. Journ. **123**, 21 (1929).

die anderen. Beim Ansäuern der gelben Lösungen gewinnt man die ursprünglichen farblosen Krystalle wieder. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung bilden beide Semicarbazone orange bis braune Lösungen.

Diese Befunde führen zu der Annahme, daß die Chalkonsemicarbazone tautomer sind, also entweder als echte Säureamide (III) oder als Iminohydrine (IV), ja sogar als Aminohydrine (V) auftreten können:

III $C_6H_5.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.\underset{\underset{O}{\vdots}}{C}—NH_2$, echtes Säureamid

IV $C_6H_5.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.\underset{OH}{\dot{C}}:NH$, Iminohydrin

V $C_6H_5.CH:CH.C(C_6H_5):N.N:\underset{OH}{\dot{C}}.NH_2$, Aminohydrin.

Ihre Gelbfärbung in Natriumäthylatlösung beruht also nicht, wie Heilbron und Wilson annehmen, auf einer Stereoisomerisierung, sondern auf einer Salzbildung, die in jüngster Zeit von Hantzsch[1]) und seinen Schülern an vielen anderen, einfacher konstituierten Säureamiden optisch untersucht worden ist. Die gelben Salze haben also Formeln nach Typ IV und V. Da nun die korrespondierenden, bisher nicht isolierten Wasserstoffverbindungen, aller Erfahrung nach, auch gelb sein müssen, sind in den durch Belichtung gelb gewordenen Krystallen der ursprünglich farblosen α- und γ-Semicarbazone Gleichgewichtsgemische zwischen dem freien Amid und den Hydrinformen anzunehmen. Die farblosen und die schwach gelben bis citronengelben Krystalle würden sich demnach nur durch eine verschiedene Konzentration der Amid- und Hydrin(Enol)formen unterscheiden.

Wir stehen hier also vor einer photochemischen Isomerisierung oder Tautomerisierung von Säureamiden, die unseres Wissens bisher noch niemals beobachtet worden ist.

Die von uns aufgenommenen Absorptionsspektren der Semicarbazone in alkoholischer und in Natriumalkoholatlösung finden sich in Fig. 1.

---

[1]) Hantzsch, Ber. 34, 3147 (1901); v. Frank, Diss. Leipzig 1923; Dietze, Diss. Leipzig 1925; Schwedler, Diss. Leipzig 1927.

Die Endabsorption für 10 mm einer n/100 alkoholischen Lösung liegt für die α-Form (Kurve I) bei $1/\lambda = 2650$, für die γ-Form (Kurve III) bei $1/\lambda = 2800$. Die α-Form hat ein ganz abgeflachtes Band von $1/\lambda = 3000$ bis 4100, die γ-Form ein etwas tieferes Band bei $1/\lambda = 3300$. Das höher schmelzende γ-Semicarbazon ist also das lichtdurchlässigere.

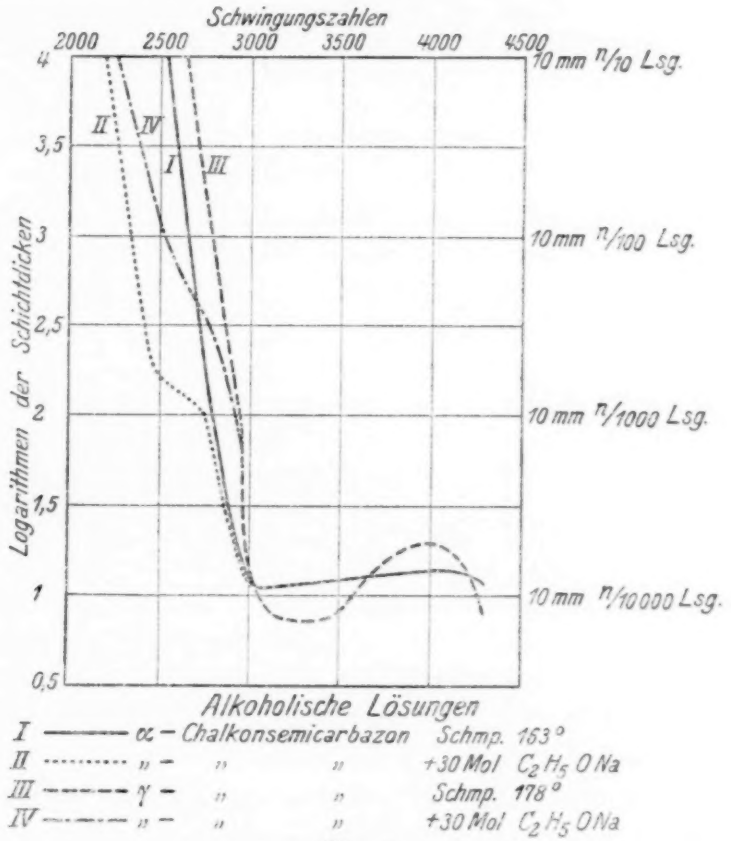


Fig. 1

Die Absorptionskurven der äthylathaltigen gelben Salzlösungen sind für die beiden Semicarbazone fast durchweg um gleiche Beträge nach dem Rot zu verschoben. Die Endabsorption für 10 mm einer n/100 gelben α-Semicarbazonlösung (Kurve II) liegt bei $1/\lambda = 2350$ und für die gelbe γ-Semicarbazonlösung (Kurve IV) bei $1/\lambda = 2525$. Die Salzbildung ist also bei beiden Semicarbazonen mit einer stark ausgeprägten Bathochromie verbunden.

Heilbron und Wilson haben Absorptionsspektren der beiden Semicarbazone in neutraler und in Natriumalkoholat-

lösungen aufgenommen. Sie meinen, daß ihre für verschiedene Natriumäthylat-Konzentrationen ermittelten diskontinuierlichen Absorptionskurven der gelben Isomeren auf eine Unstimmigkeit mit dem Beerschen Gesetze schließen lassen. Nach unserer Auffassung beruht die Nichtkontinuität ihrer Kurventeile auf der jeweiligen Änderung der Konzentration der Natriumsalze, d. h. auf der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen dem echten Säureamid und dem Salze der Imino- bzw. Aminohydrinform. —

Außer den Semicarbazonen (Ia und Ib) des einfachsten Chalkons wurden ferner noch die Semicarbazone von sieben weiteren kernsubstituierten Chalkonen in gleicher Richtung untersucht. Von diesen Chalkonen bilden nur zwei, das p-Methylchalkon (2), $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$, und das p-Methoxychalkon (3), $CH_3.O.C_6H_4CH:CH.CO.C_6H_5$, je zwei isomere Semicarbazone, deren Schmelzpunkte in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Semicarbazone	Schwerer lösliche, lichtbeständigere α-Form	Leichter lösliche stark lichtempfindliche γ-Form
1a u. 1b. des Chalkons . . .	Schmp. 163°	Schmp. 178°
2a u. 2b. „ p-Methylchalkons	„ 193°	„ 185—187°
3a u. 3b. „ p-Methoxychalkons	„ 168°	„ 190°

Die Semicarbazone der zuletzt genannten beiden Chalkone zeigen in den verschiedenen Lichtarten genau dieselben Farbänderungen wie die des Chalkons selbst.

Von den anderen 5 Chalkonen, dem p'-Methylchalkon (4), $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, dem p, p'-Dimethylchalkon (5), $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, dem p-Methoxy-p'-methylchalkon (6), $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, dem p, p'-Dimethoxychalkon (7), $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.O.CH_3$, und dem Methylen-3,4-dioxychalkon, $(CH_2.O_2).C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_5$, ist bisher nur je ein Semicarbazon gewonnen, das nach seinem photochemischen Verhalten entweder der α- oder der γ-Reihe zugeordnet worden ist.

Semicarbazone	Lichtbeständigere α-Form	Stark lichtempfindliche γ-Form	Farbe vor der Belichtung	Farbe nach kurzem Verweilen im diffusen Tageslicht	Farbe nach Bestrahlung mit U.V.-Licht (15 Min.)
4. des p′-Methylchalkons	—	Schmp. 177—174°	farblos	grünlichgelb	grünlichgelb
5. des p,p′-Dimethylchalkons	—	Schmp. 186—187°	„	desgl.	desgl.
6. des p-Methoxy-p′-methylchalkons	Schmp. 184—186°	—	„	unverändert	schwach gelb
7. des p,p′-Dimethoxychalkons	Schmp. 177—178°	—	„	desgl.	desgl.
8. des Methylen-3,4-dioxy-chalkons	Schmp. 203—205°	—	„	desgl.	ganz schwach bräunlich

Zur Ergänzung sei angeführt, daß die in absoluter Dunkelheit hergestellten, farblosen Semicarbazone 4 und 5 im diffusen Tageslichte schon in wenigen Minuten die grünlichgelbe Farbe annehmen, die sich bei darauffolgender Bestrahlung mit dem Lichte der Quarzquecksilberlampe im Laufe von 15 Min. nicht mehr vertieft. Hieraus folgt, daß das Maximum der Isomerisierung zur Hydrinform, d. h. die Einstellung des Gleichgewichtes Amid $\rightleftarrows$ Hydrin, mit großer Geschwindigkeit verläuft. Im Gegensatz dazu erleiden die Semicarbazone 6 und 7 bei monatelangem Verweilen im diffusen Tageslichte keine Farbänderung; sie erhalten aber bei Bestrahlung mit U.V.-Licht schon in 15 Minuten ihre schwach gelbliche Maximalfärbung. Hieraus ergibt sich, daß die Enolisierung bei diesen beiden Semicarbazonen 6 und 7 viel langsamer erfolgt als bei 4 und 5. Das Semicarbazon 8 ist noch lichtbeständiger als die voraufgehenden.

Diese sehr bedeutsamen Unterschiede waren maßgebend für die Einordnung der Semicarbazone 4—8 in die beim einfachsten Chalkon genauer geschilderten beiden Reihen des α- und γ-Typs.

Um die Ursache dieses besonderen photochemischen Verhaltens zu ergründen und um etwaige Beziehungen zu der Konstitution dieser Verbindungen aufzufinden, haben wir zu-

Semicarbazone der Ketone	Schmp.	Farbe vor der Belichtung	Farbe nach kurzem Verweilen im diffusen Tageslicht	Farbe nach Bestrahlung mit U.V.-Licht (15 Min.)
9. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, Dihydrochalkon [1])	143°	farblos	farblos	farblos
10. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$, p'-Methyldihydrochalkon [2])	135—137°	„	„	„
11. $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, p-Methoxydihydrochalkon [3])	118—120°	„	„	„
12. $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$, Benzalaceton [4])	185°	farblos	—	—
13. $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$, Dibenzalaceton [5])	178—179°	„	grünlich gelb	grünlich gelb
14. $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH_3$, Cinnamylidenaceton [6])	186°	„	tieforange	tieforange
15. $C_6H_5.CO.CH_3$, Acetophenon [7])	198°	farblos	farblos	farblos
16. $C_6H_5.CO.C_6H_5$, Benzophenon [8])	164—165°	„	„	„
17. $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$, Dibenzylketon [9])	145—146°	farblos	farblos	farblos
18. $CH_3.CO.CH_3$, Aceton [10])	187°	farblos	farblos	farblos
19. $CH_3.CO.CH_2.CH_3$, Methyl-äthylketon [11])	135—136°	„	„	„
20. $(CH_3)_2{:}C{:}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Methylheptenon [12])	131—132°	„	„	„

[1]) Jacobson u. Ghosh, Journ. Chem. Soc. London **107** (II), 962 (1915).
[2]) Diese Abhandlung S. 256.
[3]) C. Bargellini u. Leda Bini, Gazz. Chim. Ital. **117**, 435 (1911).
[4]) Rupe u. Schlochoff, Ber. **36**, 4381 (1903).
[5]) Niedenzu, Diss. Leipzig 1901.
[6]) Rupe u. Schlochoff, Ber. **36**, 4381 (1903).
[7]) Stobbe, Ann. Chem. **308**, 123 (1899).
[8]) Borsche u. Merkwitz, Ber. **37**, 3180 (1904).
[9]) Wedekind, Ber. **34**, 2076 (1901).
[10]) Thiele u. Stange, Ann. Chem. **283**, 19 (1894).
[11]) M. Scholtz, Ber. **29**, 610 (1896).
[12]) Ipatiew, Ber. **34**, 595 (1901).

nächst die Semicarbazone von drei Dihydrochalkonen, vom Dihydrochalkon (9), $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, vom p'-Methyl-dihydrochalkon (10), $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$ und vom p-Methoxy-dihydrochalkon (11), $CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, ferner auch die Semicarbazone anderer ungesättigter und gesättigter Ketone der aromatischen und der aliphatischen Reihe in gleicher Richtung geprüft (vgl. vorstehende Tabelle).

Die Tabelle lehrt, daß die Dihydrochalkonsemicarbazone (9, 10 und 11), im Gegensatz zu den korrespondierenden Chalkonsemicarbazonen (1, 4 und 3) im diffusen Tageslicht und im U.V.-Licht farblos bleiben, also keine mit Farbänderung verknüpfte Isomerisierung erfahren. Das gleiche wiederholt sich bei der Gegenüberstellung der Arylidenaceton-semicarbazone (12, 13 und 14) mit den zuletzt genannten Semicarbazonen der einfacheren Ketone (15—20). Nur die Semicarbazone der ungesättigten Ketone Ar.CH:CH.CO.R neigen zur äußerlich sichtbaren photochemischen Isomerisierung. Die Tautomerisierung ist also vornehmlich bedingt durch das Vorhandensein einer oder mehrerer konjugierter Äthylenlücken.

Verhalten der oben genannten zwanzig Semicarbazone gegen Natriummethylatlösung

Einige dieser durchweg farblosen Ketonlösungen bleiben bei Zusatz von alkoholischer Natriummethylatlösung farblos, andere werden gelb. Zur Feststellung der verschiedenen gelben Färbungen der Natriumsalze diente eine Vergleichsskala mit fünf verschiedenen Tönen (I hellgelb, V dunkelgelb, II, III und IV mit dazwischen liegenden Tönen). Die verwendeten Lösungen hatten folgende Konzentrationen. 0,01 g Semicarbazon in 3 ccm Methylalkohol + Natriummethylat. (100 ccm Methylalkohol enthielten 4 g Natrium.) (Vgl. nachstehende Tabelle.)

Das Ergebnis dieser Versuche kennzeichnet sich als eine vollkommene Parallele mit dem photochemischen Verhalten der Semicarbazone. Auch hier bilden sich farbige Enolsalze nur bei den Semicarbazonen der ungesättigten Ketone (Chalkone 1—8 und Arylidenacetone 12—14). Die Semicarbazone der Dihydrochalkone (9—11) und der einfacheren gesättigten Ketone (15—20) bleiben in Natriumalkoholatlösung farblos. Ob die zuletzt genannten Lösungen farblose Enolsalze enthalten, wird

Semicarbazone der Ketone	+10 Tropfen Methylat	+30 Tropfen Methylat	+50 Tropfen Methylat	+70 Tropfen Methylat
1a. Chalkon (α)	II	III	III	IV
1b. „ (γ)	I	II	II	II
2a. p-Methylchalkon (α) . .	II	III	III	III
2b. „ (γ) . .	I	II	II	II
3a. p-Methoxychalkon (α) .	II	III	III	III
3b. „ (γ) .	I	I	I	II
4. p'-Methylchalkon . . .	II	III	III	III
5. p,p'-Dimethylchalkon .	II	III	III	III
6. p-Methoxy-p'-methylchalkon	II	III	III	III
7. p,p'-Dimethoxychalkon	II	III	III	III
8. Methylen-3,4-dioxychalkon	II	III	III	III
9. Dihydrochalkon . . .	farblos	farblos	farblos	farblos
10. p'-Methyl-dihydrochalkon	„	„	„	„
11. p-Methoxy-dihydrochalkon	„	„	„	„
12. Benzalaceton	farblos	I	I	I
13. Dibenzalaceton	III	IV	V	V
14. Cinnamylidenaceton . .	II	III	IV	IV
15. Acetophenon	farblos	farblos	farblos	farblos
16. Benzophenon	„	„	„	„
17. Dibenzyl-keton	farblos	farblos	farblos	farblos
18. Aceton	farblos	farblos	farblos	farblos
19. Methyl äthyl-keton . . .	„	„	„	„
20. Methylheptenon	„	„	„	„

die bereits begonnene optische Untersuchung lehren. Wir haben vorläufig nur die Lichtabsorptionen der isomeren α- und γ-p-Methylchalkonsemicarbazone und deren Natriumsalze bestimmt (Fig. 2).

Diese Kurven bilden ein vollkommenes Analogon zu den Kurven der Chalkonsemicarbazone und ihrer Salze (Fig. 1). Auch hier in höheren Konzentrationen eine Verschiebung der Endabsorption der Natriumsalze nach dem Roten. Bemerkenswert ist, daß die Salzlösungen der γ-Semicarbazone der drei Chalkone 1b, 2b, 3b, gleiche Konzentration vorausgesetzt, durchweg hellere Salzlösungen bilden als die korrespondierenden α-Chalkonsemicarbazone 1a, 2a, 3a. Hier bilden also die lichtempfindlicheren γ-Semicarbazone die helleren Salzlösungen, während die lichtempfindlichen freien γ-Semi-

carbazone bei der Belichtung in fester Form tiefer farbige Isomere liefern; Hinweise auf abweichende Gleichgewichtseinstellung in den Lösungen und in den Krystallen der Semicarbazone.

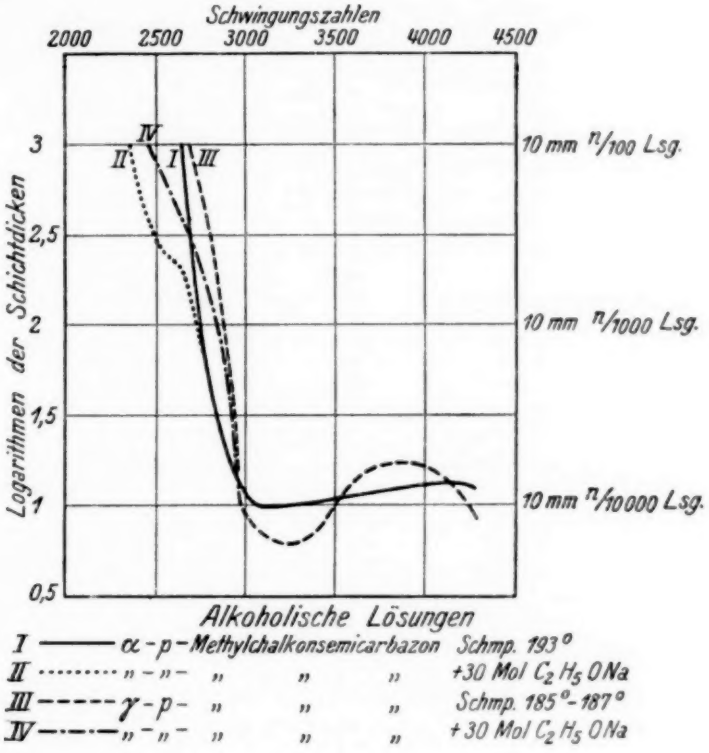


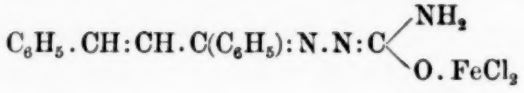
Fig. 2

Verhalten der oben genannten zwanzig Semicarbazone gegen alkoholische Eisenchloridlösung

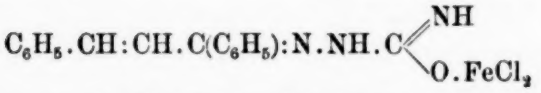
Eine vorläufige Orientierung lehrte, daß bei Zugabe alkoholischen Eisenchlorids zu alkoholischen Lösungen der Chalkon- und anderer Ketonsemicarbazone charakteristische Färbungen auftreten. Um die verschiedenen Farbänderungen vergleichen zu können, haben wir für zweckmäßig befunden, eine alkoholische Lösung von 0,01 g Semicarbazon in 6 ccm Alkohol mit 40 Tropfen einer alkoholischen Eisenchloridlösung zu versetzen. (1 Tropfen alkoholische Eisenchloridlösung enthält 0,0006 g $FeCl_3$.) Eine Vergleichslösung von 6 ccm absoluten Alkohols + 40 Tropfen Eisenchloridlösung ist schwach hellgelb. Die alkoholischen Semicarbazonlösungen sind farblos.

Semicarbazone der Ketone	Farbe + 40 Tropfen Eisenchloridlösung
1a. Chalkon (α)	dunkelorange
1b. „ (γ)	tief dunkelorange
2a. p-Methylchalkon (α) . . .	dunkelorange
2b. „ (γ) . . .	tief dunkelorange
3a. p-Methoxychalkon (α) . .	„ „
3b. „ (γ) . .	braunschwarz
4. p′-Methylchalkon	dunkelorange
5. p,p′-Dimethylchalkon . .	„
6. p-Methoxy-p′-methylchalkon	„
7. p,p′-Dimethoxychalkon . .	„
8. Methylen-3,4-dioxychalkon	„
9. Dihydrochalkon	orange-rötlich
10. p′-Methyldihydrochalkon .	orange
11. p-Methoxydihydrochalkon .	orange-rötlich
12. Benzalaceton	dunkelrotbraun
13. Dibenzalaceton	„
14. Cinnamylidenaceton . . .	braunschwarz
15. Acetophenon	orange
16. Benzophenon	hellorange
17. Dibenzylketon	„
18. Aceton	„
19. Methyl-äthyl-keton . . .	„
20. Methylheptenon	„

Alle oben angegebenen Semicarbazone liefern farbige Eisensalze. Die Chalkone orange bis rötliche Salze, das p-Methoxychalkon (γ) ein braunschwarzes, das Benzalaceton und Dibenzalaceton dunkelrotbraune, die anderen meist hellorange Salze. Auch hier ist bei dem Übergang der ungesättigten zu den gesättigten Ketonsemicarbazonen in Parallele zu dem Verhalten gegen Licht und Natriumalkoholat eine Hypsochromie zu erkennen. Welcher Art diese Salze sind, soll dahingestellt bleiben. Sie könnten entweder Eisenenolate, z. B.



oder



sein, oder aber auch Molekülverbindungen, die dem von Barbieri[1]) aus Harnstoff und Eisenchlorid erhaltenen Hexaharn-

[1]) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1034.

stoffeisenchlorid, $6(NH_2.CO.NH_2)$, $FeCl_3$, $3H_2O$ entsprechen würden. Da letzteres Salz aber farblos ist, scheint die Annahme des Vorliegens von Eisenenolaten den Vorzug zu haben.

Wir gedenken auch hier ebenso wie bei den Chalkonsemicarbazon-natriumenolaten usw. die Untersuchung fortzusetzen.

Beschreibung der Versuche

α- und γ-Semicarbazone des Chalkons, $C_6H_5.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.CO.NH_2$

Darstellung nach Heilbron und Wilson[1]) mit der Abänderung, daß die Trennung der Isomeren durch mehrfache fraktionierte Krystallisation aus Alkohol erreicht wurde.

α- und γ-Semicarbazon des p-Methylchalkons, $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.CO.NH_2$

Beim Mischen heißer Lösungen von 4,5 g p-Methylchalkon in 50 ccm Alkohol und 5,3 g Semicarbazidchlorhydrat in 10 ccm Wasser vertiefte sich die grünlich-gelbe Lösungsfarbe des Ketons. Nach Zusatz von 4,9 g Kaliumacetat in 25 ccm Alkohol schieden sich unter allmählicher Aufhellung reichliche Mengen farbloser Krystalle aus. Es war vorteilhaft, nach der Vermischung der Reaktionskomponenten noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zu erwärmen, da bei zu schnellem Abkühlen das unveränderte Keton wieder auskrystallisierte. Nach 24 Stdn. wurde abfiltriert. Die anfangs farblosen Krystalle färbten sich schon auf dem Filter hellgelb. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol konnten 2 Krystallfraktionen erhalten werden:
1. (Hauptanteil): farblose Nadeln des α-Semicarbazons (Schmelzpunkt 192—193°), die im diffusen Tageslicht längere Zeit farblos bleiben.

5,22 mg gaben 0,682 ccm N bei 753 mm und 21°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
N	15,05	15,03 %

2. (geringerer Anteil): farblose Nadeln des γ-Semicarbazons, Schmp. 185—187°. Sie werden im diffusen Tageslicht schon auf dem Filter intensiv gelb:

[1]) Journ. Chem. Soc. London **101** (II), 1482 (1912).

3,85 mg gaben 0,496 ccm N bei 753 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
N	15,05	14,92 %

γ-Semicarbazon des p'-Methylchalkons, $C_6H_5.CH{:}CH.C(C_6H_4.CH_3){:}N.NH.CO.NH_2$

Darstellung wie oben. Das p'-Methylchalkonsemicarbazon krystallisiert aus einer farblosen alkoholischen Lösung in farblosen Nädelchen, Schmp. 172—174°. Sie färben sich im diffusen Tageslicht schnell grünlich-gelb.

4,220 mg gaben 0,545 ccm N bei 753 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
N	15,05	14,96 %

γ-Semicarbazon des p,p'-Dimethylchalkons, $CH_3.C_6H_4.CH{:}CH.C(C_6H_4.CH_3){:}N.NH.CO.NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose, durchsichtige Krystalldrusen, Schmp. 186—187° (aus absolutem Alkohol).

4,340 mg gaben 0,539 ccm N bei 754 mm und 11°.

Berechnet für $C_{18}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	14,33	14,31 %

Sie werden beim Stehen im diffusen Tageslicht schnell grünlich-gelb.

α- und γ-Semicarbazone des p-Methoxychalkons, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.C(C_6H_5){:}N.NH.CO.NH_2$

Unter den von A. Hensel hergestellten Präparaten befand sich ein (in ihrer Abhandlung[1]) nicht erwähntes) Semicarbazon des p-Methoxychalkons, gelbe, derbe Krystalldrusen, Schmp. 190°. Sie wurden von siedendem absolutem Alkohol leicht aufgenommen und fielen beim Erkalten der entstandenen farblosen Lösung als farblose Krystalle vom oben angegebenen Schmelzpunkt aus.

4,303 mg gaben 0,508 ccm N bei 753 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	14,23	13,68 %

Beim Stehen im diffusen Tageslicht nahmen sie schnell wieder den ursprünglichen gelben Farbton an. Ein Teil der

[1]) Ber. 59, 2254 (1926).

beim Umkrystallisieren erhaltenen farblosen Krystalle wurde im Dunkeln aufbewahrt. Nach 2 Jahren waren sie farblos geblieben. Dieses Verhalten des p-Methoxychalkonsemicarbazons, das dem der γ-Form des Chalkonsemicarbazons entspricht, veranlaßte zur Prüfung, ob das p-Methoxychalkon mit Semicarbazidchlorhydrat auch ein der α-Form entsprechendes lichtbeständiges farbloses α-Semicarbazon liefern würde.

Darstellung. Bei der Vermischung heißer alkoholischer Lösungen von 1 Mol. Keton, $2^1/_2$ Mol. Semicarbazidchlorhydrat und $2^1/_2$ Mol. Kaliumacetat schied sich im Laufe einer halben Stunde unter Aufhellung des Reaktionsgemisches das α-Semicarbazon aus. Nach dem Absaugen wurden farblose Krystalle, Schmp. 168° (aus Alkohol), erhalten.

4,300 mg gaben 0,509 ccm N bei 755 mm und 20°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	14,23	13,70 %

Sie blieben auch nach längerem Stehen im diffusen Tageslicht farblos, entsprechen also dem Verhalten der α-Form des Chalkonsemicarbazons und der α-Form des p-Methylchalkonsemicarbazons. — Aus der Mutterlauge konnten beim Eindampfen farblose, im diffusen Tageslicht schnell gelb werdende Krystalldrusen, Schmp. 188—190° (aus Alkohol), gewonnen werden, die identisch befunden wurden mit den von A. Hensel stammenden γ-Semicarbazonkrystallen (Mischschmelzprobe).

α-Semicarbazon des p-Methoxy-p'-methylchalkons,
$CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.C(C_6H_4.CH_3){:}N.NH.CO.NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose Krystalle, Schmp. 184° bis 186° (aus absolutem Alkohol).

4,450 mg gaben 0,513 ccm N bei 755 mm und 20°.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_3$:		Gefunden:
N	13,59	13,35 %

Die farblosen Krystalle nehmen erst nach längerem Stehen im Sonnenlicht einen schwach gelblichen Ton an.

α-Semicarbazon des p,p'-Dimethoxychalkons,
$CH_3.O.C_6H_4.CH{:}CH.C(C_6H_4.O.CH_3){:}N.NH.CO.NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose Krystalle, Schmp. 177° bis 178° (aus absolutem Alkohol):

4,505 mg gaben 0,478 ccm N bei 763 mm und 19°.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
N	12,92	12,46 %

Die Krystalle bleiben im diffusen Tageslicht farblos.

α-Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxychalkons, $(CH_2.O_2).C_6H_3.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.CO.NH_2$

Versuche, das Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxychalkons nach der für die anderen Chalkonsemicarbazone gegebenen Vorschrift in alkoholischer Lösung zu erhalten, führten nur zu einer geringen Ausbeute an farblosen, filzigen Nädelchen des Semicarbazons, Schmp. 203—205° (aus absolutem Alkohol).

4,480 mg gaben 0,520 ccm N bei 753 mm und 21°.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
N	13,57	13,36 %

Meistens krystallisierte nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches das unveränderte Keton in Form hellgelber Blättchen oder Nädelchen aus. Eine bessere Ausbeute an Methylen-3,4-dioxychalkonsemicarbazon erhält man in essigsaurer Lösung.

Semicarbazon des p'-Methyldihydrochalkons, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C.(C_6H_4.CH_3):N.NH.CO.NH_2$

Farblose Blättchen mit Perlmutterglanz, Schmp. 135° bis 137° (aus Alkohol).

4,935 mg gaben 0,608 ccm N bei 763 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	14,94	14,46 %

Im Tageslicht beständig.